Über eine

Anwendung des Baryumbicarbonats

als Fällungs- und Trennungsreagens in der chemischen Analyse.

Nebst einem Anhang:

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten nach dem Princip der Ermittlung des Gewichtsverlustes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen.

Vorgelegt von

Karl Daniel aus **München.**

München 1894.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Über eine

Anwendung des Baryumbicarbonats

als Fällungs- und Trennungsreagens in der chemischen Analyse.

Nebst einem Anhang:

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten nach dem Princip der Ermittlung des Gewichtsverlustes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen.

Vorgelegt von

Karl Daniel aus **München.**

München 1894.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Die vorliegende Arbeit wurde im analytischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule München ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Professor Dr. **W. v. Miller**, für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0160

Ueber eine Anwendung des Baryumbicarbonats als Fällungs- und Trennungsreagens in der chemischen Analyse.

Die Einführung in Wasser unlöslicher Verbindungen zum Zweck der Trennung der Eisenoxydsalze von jenen der verwandten, stärkeren Basen durch Herschel[1]) und Fuchs[2]) wurde von den zeitgenössischen Analytikern als wichtige Errungenschaft geschätzt und insbesondere galt das Baryumcarbonat lange Zeit hindurch als unentbehrliches Hilfsmittel bei chemischen Arbeiten. Schwarzenberg[3]) machte zuerst die Beobachtung, dass sorgfältig ausgewaschenes, von alkalischer Reaction vollkommen befreites Baryumcarbonat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisenoxydsalzen nicht unbeträchtliche Mengen von Nickel zu fällen vermag. Finkener[4]) und Volhard[5]) weisen auf dieselbe Ungenauigkeit bei Eisen-Mangan-Trennungen hin, ebenso Meineke[6]), der unbedingt von der Anwendung dieser Methode abräth.

Schwarzenberg[7]) empfiehlt, um das gleichzeitige Ausfallen von Nickel mit dem Eisenhydroxyd zu vermeiden, die Lösung vor der Fällung mit überschüssiger Chlorammoniumlösung zu

---

[1]) Demarcay, Annales de chimie et de physique (1833) **55**, 398.

[2]) Neues Jahrbuch der Chemie und Physik (1831) **62**, 184.

[3]) Liebig's Annalen (1856) **97**, 216. (Original: Ueber die Trennung des Nickels vom Eisen. Zürich 1855.)

[4]) Rose's Handbuch der analytischen Chemie. 6. Auflage, **2**, 101.

[5]) Liebig's Annalen (1879) **198**. 344.

[6]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1888 p. 256.

[7]) l. c.

versetzen. Diese Modification erhöht in der That die Genauigkeit der Trennung um ein beträchtliches, bringt sie aber, namentlich dann, wenn grössere Eisenmengen vorliegen, nicht entfernt auf jenen Grad von Exactheit, den wir im allgemeinen zu verlangen gewohnt sind. Meineke[1]) verlor bei 2 Analysen, die unter Anwendung reichlicher Mengen von Chlorammonium ausgeführt wurden, 7,5 bezw. 9,14% des wirklichen Mangangehalts.

Eigene Versuche über die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul mittels Baryumcarbonat: Die zu trennenden Metalle wurden zu den Versuchen in Form von Lösungen mit bekanntem Gehalt verwendet und zwar:

Fe_2Cl_6-Lösung:	50 ccm	=	0,5018 gr. Fe
$MnCl_2$- „	50 ccm	=	0,5460 gr. Mn
$ZnCl_2$- „	50 ccm	=	0,5067 gr. Zn
$NiCl_2$- „	50 ccm	=	0,5009 gr. Ni
$CoCl_2$- „	50 ccm	=	0,5035 gr. Co

Das Gemisch der Metallsalze wurde zuerst mit Chlorammonium-Lösung[2]), dann mit Ammoniumcarbonat bis zum Farbenumschlag versetzt und hierauf unter öfterem Umschwenken durch successive Zugaben kleiner Mengen vollkommen ausgewaschenen, in Wasser aufgeschlemmten Baryumcarbonats gefällt. Ein grösserer Ueberschuss desselben wurde nach Möglichkeit zu vermeiden gesucht. Nach 15 Minuten[3]) wurde decantirt, dieses zweimal wiederholt. Der Niederschlag aufs Filter gebracht und dann vollständig ausgewaschen. Der

---

[1]) l. c.

[2]) pro Decigramm des dem Eisen beigemengten Metalls 10 ccm einer 10% Lösung.

[3]) Die Fällung des Eisens ist sofort eine absolut vollständige. Filtrirt man indess unmittelbar nach der Ausfällung, so verläuft die Filtration langsamer, auch gehen in diesem Fall gegen Schluss des Auswaschens leicht kleine Eisenmengeu ins Filtrat über.

Eisenniederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung nach Herschel[1]) unter Benützung einer am Schluss dieser Arbeit zu besprechenden Modification gefällt. Aus dem Filtrate wurde der Baryumüberschuss mittelst Schwefelsäure entfernt und schliesslich die gesuchte, mit dem Eisen ausgefallene Menge des ursprünglich beigemischten Metalls abgeschieden und bestimmt.

Mangan - Eisen - Trennung:

1) Angewandt: 10 ccm Fe_2Cl_6 - Lösung = 0,1003 gr. Fe + 50 ccm $MnCl_2$-Lösung = 0,5460 gr. Mn.
Gefunden: Versuch I.: 0,0030 gr. Mn_3O_4 = 0,0021 gr. Mn = 0,38%; $BaCO_3$ - Ueberschuss: 0,0915 gr.
„ II.: 0,0028 gr. Mn_3O_4 = 0,0020 gr. Mn = 0,36%; $BaCO_3$ - Ueberschuss: 0,1101 gr.

2) Angewandt: 10 ccm Fe_2Cl_6 - Lösung = 0,1003 gr. Fe + 10 ccm $MnCl_2$-Lösung = 0,1092 gr. Mn.
Gefunden: Versuch I.: 0,0026 gr. Mn_3O_4 = 0,0019 gr. Mn = 1,74%; $BaCO_3$ - Ueberschuss: 0,0919 gr.
„ II.: 0,0020 gr. Mn_3O_4 = 0,0014 gr. Mn = 1,28%; $BaCO_3$ - Ueberschuss: 0,0055 gr.

3) Angewandt: 50 ccm Fe_2Cl_6 - Lösung = 0,5018 gr. Fe + 50 ccm $MnCl_2$-Lösung = 0,5460 gr. Mn.
Gefunden: Versuch I.: 0,0105 gr. Mn_3O_4 = 0,0075 gr. Mn = 1,37%; $BaCO_3$ - Ueberschuss = 0,2109 gr.
„ II.: 0,0131 gr. Mn_3O_4 = 0,0093 gr. Mn = 1,70%; $BaCO_3$ - Ueberschuss = 0,0838 gr.

Bei allen eben angeführten Versuchen machte ich beim Auswaschen des durch Baryumcarbonat erzeugten Niederschlags die eigentümliche Beobachtung, dass im Waschwasser zuerst die Chlorreaction verschwand, während die Prüfung mittels Kalilauge und Bromwasser noch einen deutlichen Mangangehalt anzeigte, der sich nur allmählig verringerte. Ein vergleichender Versuch über die Empfindlichkeit beider Reactionen wurde in folgender Weise angestellt:

0.2230 gr. wasserfreies Manganchlorür, also 0,0973 gr. Mn äquivalent 0,1256 gr. Cl, wurden in einem Liter Wasser

[1]) Fresenius, Anleitung zur quantitativen, chemischen Analyse, 6. Aufl. 1, 575.

gelöst. 10 ccm dieser Lösung, auf 500 ccm verdünnt, gaben sowohl deutliche Chlor- als Manganreaction. 25 ccm dieser letzteren Lösung auf 200 ccm verdünnt, reagirten weder mit $AgNO_3$ noch mit KOH+Br, 50 ccm derselben Lösung auf 200 ccm verdünnt, gaben die betreffenden Reactionen eben noch erkennbar. Die Schärfe beider Proben kann demnach als nahezu gleich angenommen werden. Oben erwähnte Erscheinung wäre also thatsächlich durch die Annahme zu erklären, dass Manganhydroxydul (oder Manganhydroxyd) unter gewissen Umständen in einer wasserlöslichen, sogenannten colloidalen Form aufzutreten vermag, eine Eigenschaft, die für die Hydroxyde des Eisens und Aluminiums bereits nachgewiesen ist.

Zink-Eisen-Trennung:

1) Angewandt: 10 ccm Fe_2Cl_6-Lösung = 0,1003 gr. Fe + 50 ccm $ZnCl_2$-Lösung = 0,5067 gr. Zn

Gefunden: Versuch I.: 0,0267 gr. ZnO = 0,0241 gr. Zn = 4.75%; $BaCO_3$-Ueberschuss: 0,1155 gr.

„ II.: 0,0314 gr. ZnO = 0,0252 gr. Zn = 4.97%; $BaCO_3$-Ueberschuss: 0,2541 gr.

2) Angewandt: 10 ccm Fe_2Cl_6-Lösung = 0,1003 gr. Fe + 10 ccm $ZnCl_2$-Lösung = 0,1013 gr. Zn

Gefunden: Versuch I.: 0,0126 gr. ZnO = 0,0101 gr. Zn = 9,97%; $BaCO_3$-Ueberschuss: 0,1550 gr.

„ II.: 0,0140 gr. ZnO = 0,0112 gr. Zn = 11,05%; $BaCO_3$-Ueberschuss: 0,0892 gr.

3) Angewandt: 50 ccm Fe_2Cl_6-Lösung = 0,5018 gr. Fe + 10 ccm $ZnCl_2$-Lösung = 0,1013 gr. Zn

Gefunden: 0,0197 gr. ZnO = 0,0158 gr. Zn = 15,59%; $BaCO_3$-Ueberschuss: 0,2008 gr.

4) Angewandt: 50 ccm Fe_2Cl_6-Lösung = 0,5018 gr. Fe + 50 ccm $ZnCl_2$-Lösung = 0,5067 gr. Zn.

Gefunden: Versuch I.: 0,0760 gr. ZnO = 0,0609 gr. Zn = 12,01%; $BaCO_3$-Ueberschuss: 0,2403 gr.

„ II.: 0,0957 gr. ZnO = 0,0768 gr. Zn = 15,15%; $BaCO_3$-Ueberschuss: 0,3155 gr.

Nickel-Eisen-Trennung:

Angewandt: 50 ccm Fe_2Cl_6-Lösung = 0.5018 gr. Fe + 50 ccm $NiCl_2$-Lösung = 0,5009 gr. Ni

Gefunden: Versuch I.: 0,0222 gr NiO = 0,0174 gr. Ni = 3,47%; $BaCO_3$-Überschuss 0,1253 gr.

„ II: 0,0290 gr. NiO = 0,0227 gr. Ni = 4,53%; $BaCO_3$-Überschuss 0,1333 gr.

Kobalt - Eisen - Trennung:

Angewandt: 50 ccm Fe_2Cl_6 - Lösung = 0,5018 gr. Fe + 50 ccm $CoCl_2$-Lösung = 0,5035 gr. Co.

Gefunden: Versuch I.: 0,0277 gr. Co_3O_4[1]) = 0,0201 gr. Co = 3,99%; $BaCO_3$ - Ueberschuss: 0,2042 gr.

„ II.: 0,0356 gr. Co_3O_4 = 0,0260 gr. Co = 5,16%; $BaCO_3$ - Ueberschuss: 0,4909 gr.

Es handelt sich hier um Ungenauigkeiten, die namentlich bei Eisen-Zinktrennungen eine geradezu überraschende Höhe erreichen, so dass die Anwendung der Baryumcarbonatmethode für quantitative Zwecke als ausgeschlossen betrachtet werden muss. Für qualitative Arbeiten empfiehlt sie sich als das einzige Verfahren, welches durch eine Fällungsoperation die natürliche Trennung von Mono- und Sesquioxyden gestattet, wenn ihr auch ein wesentliches Erfordernis der qualitativen Methoden, die rasche Ausführbarkeit, mangelt.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass durch Abschwächung der basischen Eigenschaften des Baryumcarbonats die eben nachgewiesenen Ungenauigkeiten in der Trennung der betrachteten Metalle beseitigt oder doch wenigstens vermindert werden könnten, führte ich eine Reihe orientirender, qualitativer Versuche unter Anwendung gesättigter Lösungen von Baryumbicarbonat aus. Dieselben ergaben zunächst, dass in der That eine augenfällige Verminderung der mit dem Eisenniederschlag ausfallenden Monoxydmengen erzielt werden kann, so dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, mit Hilfe dieses Fällungsmittels nach erschöpfender Ermittlung der geeignetsten Versuchsbedingungen zu einer genauen Trennungsmethode der genannten Metalle zu gelangen.

Das Baryumbicarbonat

ist bisher nur in wässeriger Lösung bekannt. Die Angaben Boussingaults[2]) über die Darstellung von festem Baryumses-

[1]) Zimmermann, Liebig's Annalen (1885) **232**, 335.

[2]) Annales de chimie et de physique (1825) série II, **29**, 110 & 283.

quicarbonat durch Fällung von Chlorbaryumlösung mittels Urao, eines bei Merida in Venezuela vorkommenden, wasserhaltigen Natriumsesquicarbonats, sind nach R. Wagner[1]) nicht stichhaltig. Versuche über den Gehalt gesättigter wässeriger Lösungen wurden von Lassaigne[2]) und Bineau[3]) für gewöhnlichen Druck, von Wagner[1]) für höheren Druck angestellt. Lassaigne fand, dass 1 Teil Baryumcarbonat bei 10° C. von 588 Teilen mit Kohlensäure gesättigten Wassers aufgenommen wird, während nach den Versuchen Bineau's 1267 Teile erforderlich sind. Unter Anwendung eines Druckes von 4—6 Atmosphären nehmen nach Wagner bereits 132,3 Teile kohlensäurehaltiges Wasser 1 Teil Baryumcarbonat auf, welche Lösung nach Aufhebung des Druckes kein Baryumcarbonat abscheidet, also übersättigt bleibt. Wagner weist ferner auf die spontane Zersetzung der Baryumbicarbonatlösungen beim Stehen an der Luft unter Abscheidung eines Gemenges von amorphem Baryumcarbonat und Witherit hin, während das durch Erhitzen niedergeschlagene Carbonat nur aus Witheritkryställchen besteht. Die Fällung ist im letzteren Fall so vollständig, dass im Filtrat kein Baryum mehr nachweisbar ist.

Was die bisherigen Vorschläge zur Anwendung des Baryumbicarbonats zu analytischen Zwecken betrifft, so scheinen sich dieselben auf eine Mitteilung Gunning's[4]) zu beschränken. Er empfiehlt es zur Umwandlung der Alkalisulfate in Carbonate. Die Sulfatlösung wird mit Baryumbicarbonatlösung gefällt und im Filtrat der Baryumüberschuss durch Aufkochen zur Abscheidung gebracht. Das vorgeschlagene Verfahren eignet sich nach Gunning auch besonders zur Reinigung von Soda und Salpeter von den letzten Spuren von Sulfatbeimengungen, ferner auch indirekt zur titrimetrischen Bestimmung

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie (1867) **6**, 167.
[2]) Liebig's Annalen (1848) **68**, 253; Journal für praktische Chemie (1848) **44**, 248.
[3]) G. Bischof, Geologie, 2. Auflage (1864) **2**, 135.
[4]) Journal für praktische Chemie (1856) **67**, 10.

gebundener Schwefelsäure durch Ueberführung der Sulfate in Carbonate und maassanalytische Bestimmung der letzteren. Lunge benützt die Umsetzung wässeriger Bicarbonatlösungen mit Glaubersalz zur fabrikmässigen Darstellung von Natriumbicarbonat bezw. Soda. Er leitet in Glaubersalzlösung, welche Baryumcarbonatpulver suspendirt enthält, Kohlensäure ein. In dem Maase, als Kohlensäure absorbirt wird, löst sich Baryumcarbonat, welches indess sofort mit Natriumsulfat reagirt, so dass als Endprodukte nur Natriumbicarbonat in Lösung und ein Gemisch von Baryumsulfat und Baryumcarbonat im Niederschlag bleibt. Die Einzelheiten des interessanten und sinnreichen Verfahrens sind von Lunge in Dingler's Journal (1873) **208,** 137 mitgeteilt.

Die zu den folgenden Versuchen verwendeten Baryumbicarbonatlösungen wurden durch mehrstündiges Einleiten von Kohlensäure in die trübe, durch Auflösen von 5 gr fein zerriebenem, krystallisirtem Barythydrat ($Ba(OH)_2 . 8$ aqu.) in einem Liter Wasser erhaltene Flüssigkeit und Trennung des ungelöst bleibenden Carbonatüberschusses durch Filtration dargestellt. Bereits nach zweistündiger Einwirkung der Kohlensäure unter öfterem Umschütteln ist die Flüssigkeit nahezu mit dem Baryumbicarbonat gesättigt, nach 4 Stunden bleibt die Concentration der Lösung constant. Die Gehaltsbestimmung einer bei 14° und 721 mm. Druck in der angegebenen Weise hergestellten Lösung ergab folgendes Resultat:

Versuch I.: 50,0440 gr. Bicarbonatlösung lieferten 0,1181 gr. $BaSO_4$ = 0,0998 gr. $BaCO_3$.

„ II.: 50,0815 gr. Bicarbonatlösung lieferten 0,1183 gr. $BaSO_4$ = 0.1000 gr. $BaCO_3$.

1000 Gewichtsteile der Lösung enthalten demnach 1,9954 Teile $BaCO_3$ gelöst, 1 Teil löst sich also in 500,11 Teilen mit Kohlensäure gesättigten Wassers.

In gleicher Weise wurde eine Bestimmung bei 0° und 711 mm Druck ausgeführt:

Versuch I: 49,9805 gr. Bicarbonatlösung lieferten 0,1444 gr. $BaSO_4$ = 0.1222 gr. Ba CO_3.

„ II: 49,8040 gr. Bicarbonatlösung lieferten 0,1438 gr. $BaSO_4$ = 0,1216 gr. Ba CO_3.

1000 Gewichtsteile der Lösung enthalten also 2,4132 Teile Ba CO_3. Die Löslichkeit ist demnach 1 : 414,38.

Ueber die Löslichkeit des Baryumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser bei Gegenwart von Ammonsalzen und die Eigenschaften solcher Lösungen s. pag. 15.

Ein weiterer Versuch, der auf die Isolirung des festen Baryumbicarbonats abzielte, wurde in der Weise angestellt, dass die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte, gesättigte Lösung unter einer Glasglocke durch Schwefelsäure concentrirt wurde. Das verdampfte Wasser wurde immer wieder durch frische Lösung ersetzt. Im Laufe mehrerer Monate sammelte sich am Boden des Gefässes eine dünne, fest haftende Krystallkruste an, deren Natur in folgender Weise festgestellt wurde. Um das zunächst interessirende Verhältnis zwischen Basis und Säure zu ermitteln, wurde eine kleine, durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von anhängender Mutterlauge befreite Probe in einem zur indirekten Bestimmung der Kohlensäure dienenden Apparat[1]) mit Salzsäure zersetzt, der Kohlensäuregehalt aus dem Gewichtsverlust, der Baryumgehalt durch Fällung der im Zersetzungsgefäss enthaltenen sauren Chlorbaryumlösung ermittelt:

Versuch I.: Gewichtsverlust: 0,0108 gr.; $BaSO_4$ = 0,0591 gr. = 0,0388 gr. BaO

Die auf 0,0388 gr. BaO berechnete Menge CO_2 beträgt für das normale Carbonat 0.0111 gr.

Versuch II.: Gewichtsverlust: 0,0273 gr.; $BaSO_4$ = 0,1451 gr. 0,0953 gr. BaO

entsprechend 0,0274 gr. CO_2, berechnet auf das einfache Carbonat.

---

[1]) Der hiezu benützte, von mir speziell zur Untersuchung kleiner Carbonatmengen construirte Apparat, ist am Schlusse dieser Abhandlung anhangsweise beschrieben.

Eine weitere Probe wurde nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier gewogen, mehrere Stunden zuerst an der Luft, dann im Exsiccator stehen gelassen, hierauf im Thermostaten auf 100° und 150° erwärmt und zuletzt bis zur dunkeln Rotgluth erhitzt. Die in Zwischenräumen von je einer Stunde vorgenommenen Wägungen ergaben vollkommene Gewichtsconstanz. Das Präparat war demnach wasserfrei. Beim schliesslichen Glühen mit einer gewogenen Menge geschmolzenen Borax entwich fast genau eine dem normalen Baryumcarbonat entsprechende Menge Kohlensäure.

Es gelingt also auch unter den oben erwähnten, günstigen Bedingungen nicht, das Baryumbicarbonat in fester Form darzustellen.

Die Lösungen desselben lassen sich beliebige Zeit unverändert aufbewahren, sofern nur der über der Flüssigkeit stehende Raum mit Kohlensäure gefüllt und für guten Verschluss der Gefässe Sorge getragen ist.

Was nun die Reactionen der Baryumbicarbonatlösungen betrifft, so fällt zunächst ein Unterschied in der Einwirkung derselben auf die Salzlösungen der Metalle der Eisengruppe ins Auge. Analog dem Verhalten des normalen Carbonats tritt auch hier eine Scheidung in starke und schwache Basen ein, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd werden gefällt, Zinkoxyd und die Oxydulverbindungen des Eisens, Mangans, Nickels und Kobalts bleiben gelöst. Die schon für die Anwendung des neutralen Carbonats bekannte Abstufung in der Einwirkung auf die Salze der Sesquioxyde tritt uns hier, wie auch vorauszusehen war, in noch auffallenderer Weise entgegen. Während z. B. Eisenoxydsalze rasch und anscheinend vollständig gefällt werden, ist dies bei Aluminium und namentlich bei Chrom nicht der Fall, insbesondere bei letzterem treten fortwährend Nachfällungen ein, auch bei Uranoxydsalzen ist die Abscheidung nur eine unvollständige. Die qualitativen Vorversuche liessen schon mit Be-

stimmtheit erkennen, dass das angewandte Reagens nur zur Trennung des Eisenoxyds von den stärkeren Basen mit Vorteil benützt werden könne.

Die Eisenfällung.

Versetzt man eine durch Auflösen von festem Eisenchlorid ohne Säurezusatz hergestellte Eisenlösung mit Baryumbicarbonatlösung, so tritt erst nach Zusatz einer grossen Menge des Reagens eine röthlichgelbe Trübung ein, welche bei weiterem Hinzufügen desselben rasch zunimmt und sich zu einem grossflockigen Niederschlag zusammensetzt, von dem sich der grössere Teil rasch absetzt, während der Rest von der frei gewordenen Kohlensäure an die Oberfläche getragen wird. Die Flüssigkeit ist nach kurzer Zeit vollkommen klar und farblos. Filtrirt man aber und verdampft das Filtrat, so scheiden sich mit dem Baryumcarbonat-Ueberschuss noch kleine, indess nicht zu vernachlässigende Mengen von Eisenhydroxyd ab. Es unterliegt keinem Zweifel, dass zunächst ein beträchtlicher Anteil an Baryumbicarbonatlösung verbraucht wird, um dem Eisenchlorid einen Teil seiner Säure zu entziehen und dasselbe in den bekannten labilen Zustand überzuführen, in dem es schon durch Kochen unter Abscheidung eines basischen Chlorids zersetzt wird. Um nun diese augenscheinlich notwendige, vorbereitende Operation nicht mit der schwachen Bicarbonatlösung vornehmen zu müssen, sättigte ich die Eisenlösung mit Ammoniumcarbonat bis zum Eintritt der tiefroten Färbung und fällte dann mit dem Reagens. Die Wirkung war sofort bemerkbar. Nach Zusatz einer geringen Menge desselben begann bereits die Ausscheidung des Eisens. der so erhaltene Niederschlag ist dichter, die Fällung merklich vollständiger. Durch zahlreiche Versuche stellte ich dann als wesentliche Bedingung für das Gelingen der Fällungsoperation die sorgfältige Überführung des Eisensalzes in den neutralen Zustand fest. Derselbe wird in bekannter Weise durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von verdünnter

Ammoniumcarbonatlösung hergestellt. In der so vorbereiteten Lösung bewirken schon die ersten Tropfen des Fällungsreagens Eisenabscheidung, das Filtrat ist nahezu eisenfrei, nur sehr kleine Eisenmengen verschwinden aus demselben erst nach mehrstündigem Stehen. Der Eisenniederschlag ist anfänglich ziemlich dicht, wird aber auf dem Filter nach kurzer Zeit schleimig und löst sich oft bei längerem Auswaschen mit reinem Wasser wieder zum grosen Teil zu einer braungelben Flüssigkeit. Diese zur Ausarbeitung einer analytischen Methode nicht gerade ermutigenden Eigenschaften, sowie die bei dem geringen Gehalt des Fällungsreagens an wirksamer Substanz erforderlichen, verhältnismässig beträchtlichen Flüssigkeitsquantitäten konnten voraussichtlich nur durch Verwendung einer concentrirteren Bicarbonatlösung vermieden werden. Das Verhalten des Eisenniederschlags beim Auswaschen weist darauf hin, dass derselbe nicht aus Ferrihydroxyd, sondern aus einem basischen Salz besteht, das wie auch andere derartige Verbindungen die Neigung hat, in den löslichen Zustand überzugehen. Stärkere Lösungen des Fällungsreagens nehmen voraussichtlich mehr Säure an sich und bewirken so mehr basische, stabilere Ausscheidungen.

Die Herstellung eines sowohl wirksameren, als auch bequemeren Reagens gelingt nun leicht durch Vermittlung von Ammonsalzen. Die zu den weiteren Versuchen benützten Lösungen wurden in folgender Weise bereitet.

10 gr. krystallisirtes Baryumhydroxyd ($Ba(OH)_2 . 8$ aqu.) wurden in fein zerriebenem Zustand in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst und in die trübe Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln ungefähr 2 Stunden hindurch Kohlensäure eingeleitet. Hierauf wurde $^1/_2$ Liter 10 procentiger Chlorammoniumlösung hinzugefügt und das Einleiten von Kohlensäure noch etwa 3 Stunden fortgesetzt. 50 ccm der filtrirten Lösung gaben als Mittel aus 3 Bestimmungen 0,2324 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,1965 gr. $BaCO_3$. Ein Liter des so bereiteten Reagens enthält also

3,9300 gr. Baryumcarbonat gelöst d. i. ungefähr das Doppelte der ohne Chlorammoniumzusatz aufgenommenen Menge. Solche Lösungen verlieren nach einigem Stehen an der Luft einen Teil ihrer Kohlensäure unter gleichzeitiger schwacher Ammoniakentwicklung. Die im frisch bereiteten Zustand schwach saure Reaction geht dabei in eine schwach alkalische über. Beim Kochen scheidet sich kein Baryumcarbonat aus. Unter lebhafter Ammoniak- und Kohlensäureentwicklung geht hiebei das Bicarbonat in Folge einfacher Umsetzung mit Chlorammonium in Chlorbaryum über. Normale Carbonate verhalten sich ebenso. Es ist dies dieselbe Reaction, auf der die sogenannte Löslichkeit der Carbonate der alkalischen Erden in Ammonsalzen beruht.

Mit Hilfe dieser chlorammoniumhaltigen Baryumbicarbonatlösung gelingt es nun leicht, nicht nur das Eisen vollkommen quantitativ zu fällen, sondern auch Niederschläge von geeigneter Beschaffenheit zu erhalten. Die Einzelheiten des Verfahrens ergeben sich aus dem folgenden:

1. **Vorbereitung der Eisenlösung:** Die schwefelsäurefreie Eisenoxydsalzlösung (am besten eignet sich das Chlorid), welche im Liter bis zu 4 gr. metallisches Eisen enthalten kann, wird so lange mit Ammoniumcarbonatlösung (1 : 4) versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln nur mehr langsam zu lösen beginnt. Man verdünnt nun die zuerst verwendete Ammoniumcarbonatlösung (1 : 4) mit dem 8—10 fachen Volumen Wasser und setzt von dieser verdünnten Lösung ebenfalls tropfenweise so lange zu, bis nach dem Umschütteln gerade noch eine schwache aber deutliche Trübung bleibt, welche beim Stehen nicht mehr verschwindet. Diese Vorbereitung der zu fällenden Eisenlösung stimmt vollkommen mit jener nach Herschel überein, sie muss mit derselben Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt werden, da auch in dem vorliegenden Fall das Gelingen der Fällung wesentlich von dem richtigen Grad der Sättigung der Eisenlösung abhängig ist.

2. **Fällung und Filtration:** Auf jedes erwartete Decigramm metallischen Eisens wendet man 30 ccm des chlorammoniumhaltigen Reagens an. Hat man Eisenmengen über 0,5 gr., so genügt es, für jedes überschüssige Decigramm 15 ccm zuzusetzen. Nach 15 Minuten decantirt man 2—3mal und bringt dann den Niederschlag aufs Filter. Zum Decantiren und Auswaschen dient kohlensäurehaltiges Wasser, bereitet durch 10 Minuten langes Einleiten eines raschen Kohlensäurestromes in destillirtes Wasser. Es hat dies den Zweck, eine Ausscheidung von Baryumcarbonat zu verhindern, andererseits der Zersetzung des Reagens unter Ammoniakentwicklung vorzubeugen. Wie alle kalt gefällten Eisenniederschläge, so lässt auch der auf dem eben beschriebenen Wege erhaltene bezüglich der Raschheit des Filtrirens zu wünschen übrig. Saugvorrichtungen sind nur zu Beginn der Operation von Vorteil. Ich habe alle Niederschläge unter Zuhilfenahme der üblichen Glas-Saugschlingen filtrirt. Am wirksamsten ist mehrmaliges Decantiren und Verteilung des Niederschlags auf 2, bei grösseren Mengen 3 Filter. Ausgewaschen wird nicht bis zum Verschwinden der Chlorreaction, sondern bis zum Aufhören der Baryumreaction.

3. **Weitere Verarbeitung des Niederschlags:** Wäscht man den Niederschlag so lange, bis die Waschwässer mit Silbernitrat nicht mehr reagiren, so bleibt trotzdem noch eine ziemlich beträchtliche Menge Chlor zurück, ein Beweis dafür, dass wir es hier wie bei allen mit alkalischen Reagentien in der Kälte erzeugten Eisenniederschlägen nicht mit Ferrihydroxyd, sondern mit einem basischen Salz zu thun haben. Bringt man den ausgewaschenen Niederschlag in der üblichen Weise zur Wägung, so können, wie aus den unten mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht, Verluste durch Verflüchtigung von Eisenchlorid eintreten, die 1% der angewandten Eisenmenge übersteigen. Ich habe versucht, diesen schädlichen Chlorgehalt durch Behandlung des ausgewaschenen Niederschlags mit heissem Ammoniak zu eliminiren, leider mit negativem

Erfolg. Es bleibt somit nichts übrig als in Salzsäure zu lösen und das Eisen mit Ammoniak zu fällen. Die Lösung erfolgt stets unter mehr oder weniger lebhafter Kohlensäureentwicklung. Da der Eisenniederschlag vollkommen frei von Baryum ist — weder die direkte salzsaure Lösung, noch die nach Herschels Saturationsmethode vom Eisengehalt befreite Lösung gibt eine Reaction auf Baryum — so unterliegt es keinem Zweifel, dass die durch Baryumbicarbonat aus Eisenchloridlösungen gefällte Eisenverbindung ein Gemenge von basischem Eisenchlorid und basischem Ferricarbonat darstellt, welch' letzteres auch auf anderem Weg erhalten wurde.[1])

4. Beleganalysen: Das zur Prüfung der eben beschriebenen Fällungsmethode dienende Eisen wurde in der Form von reinstem Eisenoxyd zur Wägung gebracht. Zur Darstellung desselben wurde von reinem, mit Alkohol gefälltem und wiederholt umkrystallisirtem Eisenvitriol ausgegangen, der durch Fällung mit Oxalsäure in Ferro-Oxalat übergeführt wurde. Letzteres, vollkommen ausgewaschen und getrocknet, oxydirte ich im Sauerstoffstrom bei gelinder Glühhitze. Die für jeden einzelnen Versuch bestimmte Menge des zarten Pulvers wurde im gewogenen Porzellanschiffchen zunächst nochmals im scharf getrockneten Sauerstoffgas gelinde erhitzt, um hygroskopisches Wasser auszutreiben und dann das Gewicht bestimmt. Durch die nun folgende Reduction im sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom wurde am Gewichtsverlust die Reinheit kontrollirt, das metallische Eisen in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt und diese Lösung nach Vertreibung des Säureüberschusses entsprechend den oben mitgeteilten Daten gefällt.

---

[1]). Sobeiran, Geiger's Magazin 1830, p. 253.

Barrat, Chemical news 1860, No. 10, p. 110, Referat: Journal für praktische Chemie (1861) **82**, 61.

Parkmann, Sillim. Americ. Journal of science and arts (1862) 34, No. 102, Referat: Journal für practische Chemie (1863), **89**, 112.

Angewandt: 0,0124 gr Fe	Gefunden: 0,0122 gr	Differenz	—0,2 mgr = 1,6 %
0,0125 » »	0,01255		+0,05 » = 0,4 %
0,1006 » »	0,1005		—0,1 » = 0,09%
0,3155 » »	0,3154		—0,1 » = 0,03%
0,3525 » »	0,35235		—0,15 » = 0,04%
0,4998 » »	0,4994		—0,4 » = 0,08%
0,5012 » »	0,50135		+0,15 » = 0,02%
0,7634 » »	0,7631		—0,3 » = 0,03%
0,9538 » »	0,9541		+0,3 » = 0,03%
1,0609 » »	1,0611		+0,2 » = 0,02%

Bei den folgenden 3 Analysen wurde der bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschene, durch Baryumbicarbonat gefällte, also, wie bereits oben erwähnt, noch chlorhaltige Eisenniederschlag ohne nochmalige Fällung mit Ammoniak zur Wägung gebracht:

Angewandt:	0,1433 gr Fe	0,1437 gr Fe	0,5302 gr Fe
Gefunden:	0,1416 » »	0,1422 » »	0,5214 » »
Differenz:	—1,7 mgr = 1,19 %	—1,5 mgr = 1,00 %	—8,8 mgr = 1,66 %

Ich will nicht unterlassen, hier auf eine Fehlerquelle für solche Eisenbestimmungen, bei denen das Eisen schliesslich als Oxyd zur Wägung gebracht wird, hinzuweisen, welche unter Umständen Veranlassung zu beträchtlichen Differenzen geben kann. Reduzirt man nämlich den gewogenen Eisenoxydniederschlag, um, wie es bei allen exacten Eisenbestimmungen unerlässlich ist, die in demselben enthaltene Kieselsäuremenge zu ermitteln, so hat man besonderes Augenmerk darauf zu richten, dass die Reduction auch wirklich eine vollständige ist. Ist dies nicht der Fall, so erhält man stets einen zu niedrigen Kieselsäuregehalt und zwar davon herrührend, dass sich ein Teil des Eisens wahrscheinlich in der Glühhitze mit der Kieselsäure zu einem basischen Silikat verbindet, das bei der darauffolgenden Behandlung mit Salzsäure normal zersetzt wird, wobei der dem nicht reducirten Eisenoxyd entsprechende Anteil an Kieselsäure ganz oder teilweise in Lösung geht. Es tritt dieser Fall namentlich leicht ein, wenn die Reduktion nicht wie üblich im Glasrohr

und Porzellanschiffchen, sondern im Rose'schen Tiegel ausgeführt wird. Eine Reihe von Versuchen, die mit der Absicht, die Grösse des Fehlers in einem speziellen Fall zu bestimmen, angestellt wurden, ergaben folgendes Resultat: Je 50 ccm einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, entsprechend 0,1432 gr Eisenoxyd wurden in der üblichen Weise unter möglichster Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag bis zur Gewichtsconstanz geglüht und sein Rohgewicht bestimmt. Dasselbe betrug in 10 Fällen 0,1467 bis 0,1471 gr. 5 Proben wurden im Glasrohr und Schiffchen reducirt, der Kieselsäuregehalt betrug 3,6—4 mgr, der gefundene Eisengehalt schwankte zwischen 0,1429 und 0,1433 gr. Die übrigen 5 Proben wurden im Rose'schen Tiegel reducirt, die Kieselsäurebestimmung lieferte Mengen von 0,7—2,1 mgr, der Eisengehalt wurde daher in allen Fällen entsprechend zu hoch gefunden.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul.

Um die geeignetsten Versuchsbedingungen zu ermitteln, wurde zunächst eine Reihe qualitativer Analysen ausgeführt, wobei die erhaltenen Eisenniederschläge nach dem vollständigen Auswaschen in Salzsäure gelöst, nach Herschel aus der neutralisirten Lösung nochmals gefällt und die im Filtrat enthaltenen Mengen der zuerst mitgefällten Metalle schätzungsweise verglichen wurden. Es zeigte sich zunächst, dass die Vollständigkeit der Trennung durch einen Zusatz von Chlorammonium wesentlich erhöht werden kann. Ferner wird das Trennungsergebnis erheblich beeinflusst durch die Art, wie die Fällung vorgenommen wird. Fügt man die ganze Menge des Reagens nach vorhergegangener genauer Neutralisation und erfolgtem Zusatz von Chlorammoniumlösung auf einmal zu dem Gemisch der Metallsalze, so können mit dem

Eisenniederschlag so beträchtliche Mengen der anderen Metalle ausfallen, dass mir lebhafte Zweifel an der praktischen Verwendbarkeit der Methode aufstiegen, wenn die Fehler auch weit hinter jenen zurückbleiben, die unter denselben Bedingungen bei Anwendung der Baryumcarbonatmethode auftreten. Verfährt man indess so, dass man das Reagens tropfenweise unter Umschütteln zur Einwirkung bringt, so fanden sich bei der Untersuchung der Eisenniederschläge nur solch' geringe Mengen an mitausfallenden Metalloxyden, dass ich mit Zuversicht an die quantitative Ausarbeitung der Methode gehen konnte. Ich war mir allerdings schon auf diese Vorversuche hin darüber klar geworden, dass eine absolute Trennung nach dem beschriebenen Verfahren nicht erzielt werden könne; es war also zunächst die Aufgabe, die Grösse des der Methode anhaftenden Fehlers zu bestimmen.

Die Vorbereitung der Lösung geschieht im wesentlichen nach denselben Gesichtspunkten, wie sie bereits für die Fällung des Eisens als maassgebend angegeben wurden. Der Zusatz von Chlorammonium, etwa 10 ccm einer 10prozentigen Lösung für jedes Decigramm des dem Eisen beigemengten Metalls, erfolgt vor dem Neutralisiren mit Ammoncarbonat. Wie oben bereits erwähnt, wird die Fällung in der Weise vorgenommen, dass man die Baryumbicarbonatlösung tropfenweise, am besten aus einer Bürette unter Umschütteln zufliessen lässt, anfangs langsam, später rascher. Bei Fällung grösserer Eisenmengen kann man das letzte Drittel des Reagens ohne Nachteil auf einmal zugeben. Das Filtriren und Auswaschen geschieht wie früher bei der Eisenfällung angegeben wurde. Als Controllreactionen zur Prüfung der Waschwässer benützt man für Mangan, Nickel und Kobalt Kalilauge und Bromwasser, für Zink Ferrocyankalium. Im ersteren Fall muss die Probe erhitzt, im letzteren einige Minuten stehen gelassen werden. Der zuerst erhaltene Eisenniederschlag wird nach dem vollständigen Auswaschen in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Ammoniak gefällt. Das ammoniakalische

Filtrat wird noch mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und so häufig noch eine kleine Sulfidmenge gewonnen, die filtrirt, gelöst und dem Hauptfiltrat zugefügt wird.

Bei allen Trennungen wurde das Eisen wie bei der Prüfung der Eisenfällung als Eisenoxyd eingewogen, dieses reducirt, das Metall in Salzsäure gelöst, oxydirt und mit der Lösung des zu trennenden Metalls gemischt.

Trennung von Eisen und Mangan.

Als Controllsubstanz diente reines, durch Oxydation des Oxalats dargestelltes Manganoxyduloxyd. Es wurde in Salzsäure gelöst, das Chlor durch Erwärmen mit einigen Tropfen Ammoniak entfernt und die Eisenlösung zugemischt.

	Angewandt:	Gefunden:
1)	Fe 0.1033 gr = 46.64 %	Fe 0.1037 gr = 46.82 %
	Mn 0.1182 gr = 53.36 %	Mn 0.1179 gr = 53.23 %
	0.2215 gr = 100 00 %	0,2216 gr = 100.05 %
2)	Fe 0.0993 gr = 16.25 %	Fe 0.0999 gr = 16.34 %
	Mn 0.5119 gr = 83.75 %	Mn 0.5115 gr = 83.69 %
	0.6112 gr = 100 00 %	0.6114 gr = 100.03 %
3)	Fe 0.6535 gr = 52.46 %	Fe 0.6548 gr = 52.56 %
	Mn 0.5922 gr = 47.54 %	Mn 0.5908 gr = 47.42 %
	1.2457 gr = 100.00 %	1.2456 gr = 99.98 %

Die manganhaltigen Filtrate wurden in der Weise weiter verarbeitet, dass nach genügender Concentration und darauffolgender Abscheidung des Baryumüberschusses mit Schwefelsäure die Fällung des Mangans nach Carnot [1]) mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt wurde. Diese vorzügliche Methode, welche namentlich in dem vorliegenden Fall wegen des Ammonsalzgehaltes als die am bequemsten auszuführende sich empfiehlt, liefert indess nur dann ganz verlässige Re-

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris (Serie III) **1**, 277.

sultate, wenn wir ebenso wie bei den Eisenbestimmungen mit ammoniakalischen Reagentien, die auch bei Benützung von Platingefässen wohl nie fehlende Kieselsäure in dem gewogenen Manganoxyduloxyd bestimmen und in Abzug bringen. Es wurde diese Vorsicht bei allen hier ausgeführten Manganbestimmungen gebraucht, die Kieselsäuremengen betrugen 0.2—0.9 % des Manganoxyduloxyd-Rohgewichtes. Ein Unterschied von dem bei Eisenbestimmungen einzuschlagenden Verfahren ist insofern zu berücksichtigen, als Mangansauerstoffverbindungen durch Wasserstoff nicht zu Metall, sondern nur bis zu Oxydul reducirt werden. Solches Manganoxydul löst sich, wenn stark erhitzt, nur schwierig vollständig in Säuren, andererseits wäre die auf diese Weise gewonnene Kieselsäuremenge voraussichtlich nicht gleich dem wirklichen Gehalt, und zwar aus demselben Grunde, der pag. 19 bezüglich der Kieselsäurebestimmung in Eisenoxydniederschlägen angeführt wurde. Eine rasche und vollständige Lösung des bis zur Gewichtsconstanz stark geglühten Mangantetroxyds unter gleichzeitiger Abscheidung des Gesammtgehaltes an Kieselsäure erzielt man durch gelindes Erwärmen desselben mit Schwefelsäure (1 : 3) unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxydlösung.

Trennung von Eisen und Zink.

Controlsubstanz: Reines Zinkoxyd in Salzsäure gelöst und mit der Eisenlösung gemischt.

	Angewandt:	Gefunden:
1)	Fe : 0.1056 gr = 53.85 %	Fe : 0.1061 gr = 54.10 %
	Zn : 0.0905 gr = 46.15 %	Zn : 0.0898 gr = 45.79 %
	0.1961 gr = 100.00 %	0.1959 gr = 99.89 %
2)	Fe : 0.1041 gr = 17.34 %	Fe : 0.1049 gr = 17.47 %
	Zn : 0.4962 gr = 82.66 %	Zn : 0.4956 gr = 82.56 %
	0.6003 gr = 100.00 %	0.6005 gr = 100.03 %

	Angewandt!	Gefunden:
3)	Fe : 0.5227 gr = 48.31 %	Fe : 0.5244 gr = 48.47 %
	Zn : 0.5592 gr = 51.69 %	Zn : 0.5567 gr = 51.54 %
	1.0819 gr = 100.00 %	1.0811 gr = 99.92 %
4)	Fe : 0.5138 gr = 50.29 %	Fe : 0.5153 gr = 50.44 %
	Zn : 0.5078 gr = 49.71 %	Zn : 0.5056 gr = 49.49 %
	1.0216 gr = 100.00 %	1.0209 gr = 99.93 %

Die Bestimmung des Zinks wurde in der Weise ausgeführt, dass das zinkhaltige Filtrat nach der Abscheidung des Baryum mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium gefällt wurde. Das Filtrat und die ersten Waschwässer wurden concentrirt und nochmal mit Schwefelammon geprüft, wobei häufig noch eine kleine Menge Zinksulfid gewonnen wurde. Das Schwefelzink wurde mittels Salpetersäure oder Bromwasser[1]) oxydirt und die Lösung mit Natriumcarbonat gefällt. Die Fällung des Zinks als Carbonat ist, wie bekannt, leicht unvollständig, man soll, wie auch die gebräuchlichen Handbücher empfehlen, immer noch mit Schwefelammonium

[1]) Die Lösung kleinerer Mengen frisch gefallter sulfidischer Niederschlage mit Bromwasser statt Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser (Waage, Zeitschrift für analytische Chemie [1871] **10**, 206) hat verschiedene Vorzüge. Vor allem sind die Lösungen fast säurefrei, der Bromüberschuss kann da, wo er bei der Weiterverarbeitung schädlich sein könnte, mit Leichtigkeit durch Erhitzen oder Zugabe einiger Tropfen Ammoniak entfernt werden. Verspritzen durch Gasentwicklung (H_2S, NO) ist hier ausgeschlossen. Ein den Sulfidniederschlägen bei Anwendung ammoniakalischer Reagentien fast stets beigemengter Kieselsäuregehalt bleibt so gut wie vollständig auf dem Filter zurück. Vorteilhaft wendet man das Bromwasser schwach erwärmt an. Ein Zusammenballen von Schwefel findet nie statt, derselbe bleibt als gelbes Pulver zurück. Am besten verfährt man beim Lösen des Niederschlages in der Weise, dass man den Trichterhals mit dem Finger verschliesst und das Filter mit dem schwach erwärmten Bromwasser anfüllt. Durch sanftes Umrühren mit einem Glasstäbcheu und Zerdrücken grösserer Sulfidteilchen begünstigt man die Einwirkung des Oxydationsmittels. Ist das Bromwasser entfärbt, so lässt man die Lösung abfliessen und gibt solches von neuem zu, solange bis alles gelöst ist.

prüfen. Über die Ursache dieses Verhaltens gibt die einschlägige Literatur nicht genügend Aufschluss. Die namentlich bei Bestimmung kleinerer Zinkmengen nicht selten beobachtete Thatsache, dass sich auf Zusatz von Sodalösung überhaupt kein Niederschlag bildet oder eine anfängliche Ausscheidung beim Hinzufügen von mehr Reagens wieder verschwindet, lässt sich mit der Annahme einer vorübergehenden Bildung von Zinkbicarbonat nicht hinreichend erklären, da solche Lösungen häufig auch beim Kochen vollkommen klar bleiben und erst auf Zusatz von Schwefelammon ihren Zinkgehalt ausscheiden. Durch Combination einer Reihe von Beobachtungen kam ich zu dem Schluss, dass diese Erscheinung in der Löslichkeit des Zinkcarbonats in kohlensaurem Natrium oder Chlornatrium ihre Erklärung finden müsse, letzteres herrührend vom Neutralisiren der meist salzsauren Lösungen mit Soda oder von der Umsetzung mit dem Zinksalz. Auf meine Veranlassung führte Herr stud. Th. Schmiedel eine Reihe qualitativer und quantitativer Versuche über die Löslichkeit des Zinkcarbonats in Soda- und Kochsalzlösung aus. Da die Versuche noch nicht zum Abschluss gekommen sind und später zum Gegenstand einer besonderen Publication gemacht werden sollen, so beschränke ich mich darauf, einige der wesentlichsten Ergebnisse als Bestätigung meiner oben ausgesprochenen Vermutung mitzuteilen. Sowohl frisch gefälltes als auch getrocknetes Zinkcarbonat geben in der Kochhitze an wässerige Sodalösung Zink ab. Beim Erkalten scheidet sich indessen die ganze aufgenommene Menge wieder aus. Auch Chlornatriumlösung übt einen ähnlichen Einfluss aus. Sowohl mit der Grösse des Sodaüberschusses, als auch mit der Concentration und Zeitdauer der Einwirkung wächst die Menge des gelösten Anteils an Zinkcarbonat. Nach halbstündigem Kochen scheint die Sodalösung das Maximum an kohlensaurem Zink aufgenommen zu haben. Es lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass diese Löslichkeit besonders bei der Bestimmung kleiner

Zinkmengen nachteilig wirkt, da in diesem Fall sowohl ein ursprünglicher Säureüberschuss als auch ein Sodaüberschuss mehr zur Geltung kommt, als bei Fällung grösserer Zinkmengen, in welchem Fall wegen des grösseren Flüssigkeitsquantums schädliche Stoffe in grösserer Verdünnung zur Einwirkung gelangen. Es stimmt dies auch mit meiner Erfahrung überein, indem man in letzterem Fall leichter ein zinkfreies Filtrat erhält, als bei Bestimmung kleiner Mengen.

Nach dem eben mitgeteilten empfiehlt es sich, bei Zinkfällungen mit Sodalösung einen etwa vorhandenen Säureüberschuss vor der Fällung durch Verdampfen, nicht durch Neutralisiren, zu entfernen und durch mehrstündiges Stehen die nachträgliche Abscheidung gelösten Zinkcarbonats zu bewirken. Bei rascher Abkühlung scheidet sich das Zinkcarbonat in einer Form aus, in der es leicht durchs Filter geht; bei langsamerem Abkühlen und längerem Stehen wird es leicht filtrirbar. Einen Sodaüberschuss zu vermeiden, ist nicht vorteilhaft, ebensowenig die Fällung in der Kälte, da in beiden Fällen die gleichzeitige Fällung basischer Salze begünstigt würde und im letzteren Fall noch Verluste durch Bicarbonatbildung zu befürchten wären.

Eine weitere Fehlerquelle bei Zinkbestimmungen besteht in der Verflüchtigung von Metall bei der Verbrennung des Filters. Ein derartiger Verlust lässt sich, wie bereits bekannt, dadurch vermeiden, dass man den ausgewaschenen Carbonatniederschlag in Salpetersäure löst und die Lösung sammt den Waschwässern in einem gewogenen Tiegel oder Schälchen zur Trockne verdampft und den Rückstand von Zinknitrat gelinde glüht. Bei Bestimmung grösserer Zinkmengen können aber auch nach diesem Verfahren Verluste eintreten, indem beim Lösen des Carbonats auf dem Filter bei der stürmischen Kohlensäureentwicklung leicht kleine Mengen durch Verspritzen verloren gehen können. Um dies zu verhindern, verfahre ich in der Weise, dass zunächst die Hauptmenge des getrockneten Niederschlages aus dem Filter

genommen, in einem Uhrschälchen gesammelt und beiseitegestellt wird. Nur der kleine, dem Filter anhängende Rest wird in Salpetersäure gelöst und diese Lösung wie die Waschwässer in einem gewogenen Tiegel vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde geglüht. Nun fügt man auch die Hauptmenge des Niederschlages hinzu, indem man die letzten Stäubchen aus dem Uhrglas mit Hilfe eines kleinen Schnitzelchens von ausgewaschenem Filtrirpapier, das nachher verbrannt wird, wegwischt. Durch Glühen wird dann alles in Zinkoxyd übergeführt und gewogen.

Trennung des Eisens vom Nickel.

Controllsubstanz: Metallisches Nickel, dargestellt durch Oxydation des Oxalats und Reduction der erhaltenen Sauerstoffverbindung im Wasserstoffstrom.

	Angewandt:	Gefunden:
1)	Fe: 0.1119 gr = 48.26 %	Fe: 0.1125 gr = 48.51 %
	Ni: 0.1200 gr = 51.74 %	Ni: 0.1189 gr = 51.28 %
	0.2319 gr = 100.00 %	0.2314 gr = 99.79 %
2)	Fe: 0.1054 gr = 17.19 %	Fe: 0.1060 gr = 17.28 %
	Ni: 0.5079 gr = 82.81 %	Ni: 0.5071 gr = 82.68 %
	0.6133 gr = 100.00 %	0.6131 gr = 99.96 %
3)	Fe: 0.5231 gr = 50.89 %	Fe: 0.5248 gr = 51.06 %
	Ni: 0.5047 gr = 49.11 %	Ni: 0.5030 gr = 48.94 %
	1.0278 gr = 100.00 %	1.0278 gr = 100.00 %

Trennung von Eisen und Kobalt.

Controlsubstanz: Metallisches Kobalt, dargestellt aus oxalsaurem Kobaltoxydul durch Glühen im Sauerstoffstrom, und darauffolgende Reduction der erhaltenen Sauerstoffverbindung mittels Wasserstoff.

	Angewandt:	Gefunden:
1)	Fe: 0.1208 gr = 50.73 %	Fe: 0.1214 gr = 50.98 %
	Co: 0.1173 gr = 49.27 %	Co: 0.1164 gr = 48.88 %
	0.2381 gr = 100.00 %	0.2378 gr = 99.87 %
2)	Fe: 0.1041 gr = 14.78 %	Fe: 0.1052 gr = 14.93 %
	Co: 0.6002 gr = 85.22 %	Co: 0.5990 gr = 85.04 %
	0.7043 gr = 100.00 %	0.7042 gr = 99.97 %
3)	Fe: 0.5388 gr = 51.19 %	Fe: 0.5404 gr = 51.34 %
	Co: 0.5137 gr = 48.81 %	Co: 0.5116 gr = 48.61 %
	1.0525 gr = 100.00 %	1.0520 gr = 99.95 %

Zur Erleichterung des Vergleichs mit den eingangs mitgeteilten Resultaten der Baryumcarbonat-Methode führe ich noch folgende Analysen an, zu denen die pag. 6 erwähnten Lösungen benützt wurden.

	Angewandt:	Im 2. Filtrat gefunden:	
		Versuch I.	Versuch II.
1)	Fe: 0.5018 gr Mn: 0.5460 gr	0.0016 gr Mn = 0.29 % [1])	0.0019 gr Mn = 0.34 %
2)	Fe: 0.5018 gr Zn: 0.5067 gr	0.0024 gr Zn = 0.47 %	0.0031 gr Zn = 0.61 %
3)	Fe: 0.5018 gr Ni: 0.5009 gr	0.0021 gr Ni = 0.41 %	0.0026 gr Ni = 0.51 %
4)	Fe: 0.5018 gr Co: 0.5035 gr	0.0023 gr Co = 0.45 %	0.0029 gr Co = 0.57 %

[1]) Ich ziehe es vor, speziell für Vergleichszwecke wie auch früher bei Prüfung der Baryumcarbonat-Methode, die Fehlerprocente von der angewandten Menge des dem Eisen beigemischten Metalls zu berechnen und nicht von dem Gesammtgewicht beider Metalle, da die so erhaltenen Zahlen für eine vergleichende Behandlung die Fehler deutlicher zum Ausdruck bringen. So findet z. B. Matzurke (Zeitschrift für analytische Chemie [1878] **17**, 78) bei der Analyse von 7 Eisensorten mit einem Mittelwert von 3.36 % Mangan bei Anwendung der Eisen-Mangan-Trennung mittelst Natrium-Acetat im 2. Filtrat noch 0.4 % Mangan, welche aber nach dem von mir gewählten Modus als ein Fehler von 10.64 % der wirklich vorhandenen Mangammenge aufzufassen sind. Zur

Vergleicht man die eben mitgeteilten Resultate mit den bei Anwendung der Baryumcarbonat-Methode erhaltenen, so zeigt sich, dass die Vollständigkeit der Trennuug im ersteren Fall eine unverhältnismässig befriedigendere ist. Über den praktischen Wert der Methode zu urteilen, wäre nach den bisherigen Versuchen verfrüht; es sind hiezu vor allem die wichtigsten der übrigen bisher in allgemeinere Aufnahme gekommenen Trennungsmethoden nach den gleichen Prinzipien einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen. Von diesem Gesichtspunkte aus soll im folgenden die Trennung der bisher betrachteten Metalle durch essigsaures Natrium (Acetat-Methode), durch bernsteinsaures Ammon (Succinat-Methode) und durch Kochen der neutralisirten Lösung (Herschels Saturationsmethode) behandelt werden. Es sind damit diejenigen Methoden ausgewählt, welche nicht nur die Trennung des einen oder andern der Monoxyde vom Eisenoxyd gestatten, sondern auch bei gleichzeitiger Gegenwart aller bisher berücksichtigten Metalle anwendbar sind.

Zu den Versuchen wurden die pag. 6 erwähnten Metallsalzlösungen verwendet.

Die Acetatmethode.

Die Acetatmethode in ihrer ursprünglichen Form verlangt nur, die neutrale oder schwach mineralsaure Lösung der zu trennenden Metalle mit überschüssiger Natriumacetatlösung zu versetzen und durch Kochen die Fällung des Eisens zu bewirken. Bezüglich der Abscheidung des letzteren ist das Verfahren ein absolut quantitatives. Da der Niederschlag

---

Controlle der Schärfe einer Trennungsmethode kann ersteres Verfahren schon deshalb nicht verwendet werden, weil die Ganauigkeit, sofern sie in Procenten ausgedrückt werden soll, durch willkürliche Vergrösserung des andern Bestandteils oder durch Beimischung eines ganz indifferenten Körpers nach Belieben regulirt werden kann.

bei längerem Auswaschen leicht schleimige Consistenz annimmt, so empfiehlt es sich am meisten, vor dem Filtriren durch mehrmaliges Decantiren mit kochendem, ammoniumacetathaltigem Wasser die Hauptmenge der beigemengten Metalle zu entfernen. Benützt man ferner zum Auswaschen nur kochendes, etwas ammoniumacetathaltiges Wasser, so ist auch eine nachträgliche Verunreinigung der Filtrate durch gelöstes Eisen ausgeschlossen. Anders verhält sich die Methode bezüglich der Vollständigkeit der Trennung. Ich lasse hier zunächst die wichtigsten in der Litteratur enthaltenen Angaben über diesen Gegenstand im Auszug folgen.

Gibbs[1]) teilt mit, dass nach Versuchen von Atkinson der Zusatz von Natriumacetat so reichlich zu bemessen sei, dass er hinreicht, alle vorhandenen Metalle in essigsaure Salze überzuführen. Er empfiehlt auch, der Lösung des Natriumacetats einige Tropfen Essigsäure zuzusetzen, um der Ausscheidung der Monoxyde mit dem Eisen vorzubeugen. Letzteres ist namentlich unerlässlich, wenn es sich um die Trennung des Eisens und Aluminiums von Zink und Nickel handelt. Gibbs ist der erste, welcher zur Erzielung einer absoluten Trennung verlangt, den zuerst erhaltenen Niederschlag auf dem Filter mit Salzsäure zu lösen und die Lösung in derselben Weise nochmals zu behandeln. Endlich sei auch der zweite Eisenniederschlag noch nicht zur Gewichtsbestimmung geeignet. Um die merklichen Mengen darin enthaltenen Alkalis zu entfernen, muss derselbe nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung durch Ammoniak gefällt werden.

Eggertz[2]) empfiehlt ein Verfahren, wonach zuerst bis zum Eintritt einer Trübung neutralisirt, diese durch tropfenweisen Salzsäure-Zusatz zum Verschwinden gebracht, dann für je 3 gr eines 11.5 % Mangan haltigen Eisens 3 ccm Salz-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie (1864) **3**, 327.

[2]) Berg- und hüttenmännische Zeitschrift (1867) **26**, 187: „Über die Bestimmung des Mangangehalts in Eisen und Eisenerzen."

säure und 60 ccm einer gesättigten Natriumacetatlösung hinzugefügt werden. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Ausgewaschen wird mit kochendem Wasser, dem $^1/_2$ Volumen-Procent der gesättigten Acetatlösung hinzugefügt wurde. Trotz des verhältnismässig bedeutenden Salzsäurezusatzes blieben bei seinen Versuchen noch 0.2 % Mangan im Eisenniederschlag, der deshalb auch von neuem gelöst und in derselben Weise nochmals verarbeitet werden muss. Eggertz bsmerkt auch, dass eine rotbraune Färbung des Filtrats zuweilen dadurch entsteht, dass wenig basisches Salz beim Waschen aufgelöst wird.

Kessler F.[1]) legt besonderen Wert auf eine genaue Sättigung der Lösung mit Alcalicarbonat und verwendet zur Fällung nur einen ganz geringen Zusatz von Natriumacetat (1 gr krystallisirtes Salz auf 1 gr Eisen) und 1 gr freie Essigsäure. Kessler geht von der Annahme aus, dass die Verunreinigung des Eisenniederschlages durch Mangan in der leichten Zersetzbarkeit des essigsauren Manganoxyduls seine Erklärung finde. Durch Zusatz einer ungenügenden Menge des Acetats soll daher die Bildung desselben verhindert werden.

Rosenthal G.[2]) neutralisirt unter Erwärmen, bis die Flüssigkeit eben anfängt sich zu trüben, erhitzt bis beinahe zum Sieden, wobei kein Niederschlag entstehen darf, und setzt ein abgemessenes Volumen einer zum Kochen erhitzten 25 % Lösung von krytallisirtem essigsaurem Natrium (etwa im Verhältnis von 10 Teilen auf 1 Teil Eisen) hinzu und erhitzt nochmals zum Sieden, worauf sich der Niederschlag schön absetzt.

Stöckmann C.[3]) bespricht die oben citirte Arbeit von Eggertz und teilt die Resultate von 14 Analysen von Spiegeleisenproben mit, deren durchschnittlicher Mangangehalt 10.32 %

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie (1872) **11**, 258.
[2]) Dinglers Journal (1877) **225**, 154.
[3]) Zeitschrift für analytische Chemie (1877) **16**. 172.

betrug. Im zweiten Filtrat fanden sich im Mittel noch 0.62 % Mangan. Er sieht von einem Zusatz freier Säure vor der Fällung ab, da der unter diesen Verhältnissen erhaltene Eisenniederschlag nur äusserst schwer filtrirbar ist, und kommt zu dem Schluss, dass es unter allen Umständen erforderlich ist, das Eisen behufs exacter Trennung vom Mangan zweimal zu fällen.

Hampe [1]) behandelt den speziellen Fall der Analyse von Zinkblende, arbeitete also bei dem im Verhältnis zur Zinkmenge geringen Eisengehalt derselben (7.457 %, 11.618 % und 11.653 %) unter relativ günstigen Fällungsbedingungen. Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium wurde die Flüssigkeit so sauer gelassen, als es für die spätere Eisenfällung irgend thunlich war. Das Auswaschen erfolgte teils mit heissem, reinem Wasser (Versuch I und II), teils mit einer essigsauren Lösung von Ammoniumacetat (Versuch III). Der Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Soda neutralisirt und die Fällung wiederholt. Dies geschah so oft, als sich im Filtrat noch Zink nachweisen liess, was nach 3 maliger Fällung nicht mehr der Fall war.

Bei einem Gesammtzinkgehalt von	I. 53.243 %	II. 50.891 %	III. 50.427 %
enthielt das zweite Filtrat noch	0.477 %	0.730 %	0.192 %
„ „ dritte „ „	0.167 %	0.275 %	Spur
„ „ vierte „ „	Spur	Spur	0

Die mit dem Eisen ausgefallenen Zinkmengen sind also in Anbetracht des günstigen Mengenverhältnisses zwischen Eisen und Zink sehr beträchtlich.

Matzurke G. [2]) teilt als Bestätigung der Stöckmannschen Angaben Analysen von 7 Eisensorten mit, nach welchen

[1]) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate (1877) **25**, 262: „Bestimmung des Zinks in seinen Erzen."

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie (1878) **17**, 78.

bei einem durchschnittlichen Gehalt von 3,36 % Mangan im Mittel noch 0,4 % desselben im zweiten Filtrat zu finden waren. Gleichzeitig wird die Behauptung Crämer's[1]), dass der Mangangehalt der Eisenniederschläge lediglich eine Folge unvollständigen Auswaschens sei, durch Anführung von Beleganalysen widerlegt.

Classen[2]) findet bei einem Trennungsversuch, zu dem 0,1898 gr. Nickel und 1,35 gr. Eisenoxyd eingewogen wurden, dass nach zweimaliger Fällung mit Natriumacetat noch 4,34 % des angewandten Nickels fehlten. Bei demselben Versuch unter Anwendung von 0,2814 gr. Zinkoxyd fanden sich nur mehr 94,77 % desselben in den Filtraten.

Meineke C.[3]) erwähnt, dass nach Kessler's Methode etwas Eisen gelöst bleibt und zwar ist die Menge desselben um so grösser, je mehr freie Essigsäure zugesetzt wurde. Die beigegebenen Beleganalysen zeigen, dass das Mangan nach dieser Methode allerdings bis auf ganz geringe Mengen (0,05 % im Mittel von 6 Versuchen) in Lösung bleibt, alle Manganniederschläge sind aber eisenhaltig, obwohl Meineke den von Kessler empfohlenen Zusatz freier Essigsäure unterliess, ohne welche Vorsicht zweifellos die Vollständigkeit der Fällung des Eisens noch mehr beeinträchtigt worden wäre.

Eigene Versuche. Das Gemisch der zu trennenden Metalle wurde mit Chlorammoniumlösung (für jedes Decigramm des Monoxydmetalls 10 ccm einer 10 % Lösung) versetzt, dann etwa vorhandene freie Säure durch Zusatz von Ammoniumcarbonat bis zum Farbenumschlag entfernt, überschüssige Natriumacetatlösung (je 10 ccm 20 % Lösung pro Decigramm metallischen Eisens) hinzugefügt und durch kurzes Auf-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie (1877), **16**, 334.

[2]) ibid. (1879), **18**, 380.

[3]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1888 pag. 221: Studien über die Analyse von Rohstoffen und Produkten der Eisenindustrie.

kochen gefällt. Ausgewaschen wurde zunächst durch mehrmaliges Decantiren mit ammoniumacetathaltigem Wasser, später in der gewöhnlichen Weise. Der Eisenniederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, die Fällung und Lösung wiederholt und zum Schluss durch Kochen der genau neutralisirten Lösung die letzten Spuren beigemengter Metalle entfernt. Ein Zusatz von Chlorammonium erhöht, wie auch bei den übrigen Methoden, die Genauigkeit der Trennung nicht unbeträchtlich. Die verwendete Acetatlösung wurde vor der Fällung bis zur gerade schwachsauren Reaction tropfenweise mit Essigsäure versetzt.

Angewandt:		Gefunden: im 2. Filtrat:		im 3. Filtrat:	
1. Fe : 0,5018 gr.	Versuch 1 :	0,0080 gr.	Mn = 1,46%	0,0009 gr	Mn = 0,16%
Mn : 0,5460 «	« 2 :	0,0061 «	« = 1,11 «	0,0005 «	« = 0,09 «
2. Fe : 0,5018 «	« 1 :	0,0220 «	Zn = 4,34 «	0,0045 «	Zn = 0,88 «
Zn : 0,5067 «	« 2 :	0,0256 «	« = 5,05 «	0,0051 «	« = 1,00 «
3. Fe : 0,5018 «	« 1 :	0,0182 «	Ni = 3,63 «	0,0021 «	Ni = 0,41 «
Ni : 0,5009 «	« 2 :	0,0154 «	« = 3,07 «	0,0016 «	« = 0,31 «
4. Fe : 0,5018 «	« 1 :	0,0079 «	Co = 1,37 «	0,0018 «	Co = 0,35 «
Co : 0,5035 «	« 2 :	0,0086 «	« = 1,70 «	0,0023 «	« = 0,45 «

Die Eisenfällung war bei sämmtlichen Analysen absolut vollständig.

Sowohl die oben mitgeteilten Beobachtungen einer Reihe von Analytikern, als auch meine eigenen Resultate führen zu dem Ergebnis, dass die Acetatmethode in ihrer ursprünglichen Form nur sehr bescheidenen Anforderungen zu genügen vermag, wenn nicht die Fällung ein bis zweimal wiederholt wird. Die vorgeschlagenen Abänderungen [Eggertz, Kessler[1])], welche ihren allerdings nur einseitigen Erfolg der zugegebenen Menge freier Säure verdanken, sind nur für den speziellen Fall der Manganbestimmung in Eisensorten

[1]) l. c.

von Vorteil, wobei es sich lediglich darum handelt, den Mangangehalt möglichst vollständig im ersten Filtrat zu sammeln und geringe, nicht gefällte Eisenmengen bei der folgenden titrimetischen Manganbestimmung ohne Einfluss sind. Wie auch Meineke[1]) mitteilt, steigt die nicht gefällte Eisenmenge mit der Menge der vorhandenen freien Essigsäure. Umgekehrt wird durch die Gegenwart freier Säure die mit dem Eisenniederschlag ausfallende Manganmenge vermindert. Dies ist wohl auch die Ursache, dass die oben angeführten Stöckmann'schen Analysen durchschnittlich grössere Ungenauigkeiten bezüglich des mitgefällten Mangans ergeben, als sie von Eggertz bestimmt wurden, der freie Salzsäure zusetzt. Trübe oder gefärbte Filtrate, wie sie bei richtiger Ausführung der Acetatmethode nie vorkommen, gehören zu den häufig vorkommenden Unregelmässigkeiten bei Anwendung der erwähnten Modification.

Die Succinatmethode.

Die dürftig gehaltene Originalangabe[2]), welche nur das Prinzip der Methode enthält, gibt keinerlei näheren Aufschlüsse über die Ausführung. Die hier mitgeteilten Analysenresultate wurden unter Anwendung des Verfahrens, wie es in Fresenius' „Anleitung zur quantitativen, chemischen Analyse“[3]) empfohlen ist, gewonnen.

	Angewandt:	Im 2. Filtrat gefunden:
1.	Fe: 0,5018 gr. Mn: 0,5460 «	0,0024 gr. Mn = 0,43%
2.	Fe: 0,5018 gr. Zn: 0,5067 «	0,0041 gr. Zn = 0,81%

[1]) l. c.
[2]) Jahresberichte von Kopp und Will. 1858 p. 617.
[3]) 6. Auflage, 1, 578.

	Angewandt:	Im 2. Filtrat gefunden:
3.	Fe: 0,5018 gr. Ni: 0,5009 «	0,0035 gr. Ni = 0,69%
4.	Fe: 0,5018 gr. Co: 0,5035 «	0,0048 gr. Co = 0,95%

Die bei Anwendung von Ammoniumsuccinat erzielten Resultate sind demnach weit günstiger als die mittels der Acetatmethode erhaltenen. Die Fehler nähern sich im allgemeinen den für die Bicarbonatmethode festgestellten Ungenauigkeiten.

Ein von dem oben erwähnten, in der Ausführung wesentlich verschiedenes Verfahren[1]), nach welchem die neutralisirte zum Kochen erhitzte Lösung durch tropfenweisen Zusatz von bernsteinsaurem Natrium gefällt wird, gibt nach einer Reihe von mir ausgeführter, qualitativer Versuche viel weniger gute Resultate. Zwei quantitativ durchgeführte Trennungen von Zink und Eisen bestätigen das Ergebnis qualitativer Vorversuche:

Angewandt:	Im 2. Filtrat gefunden:
0,5018 gr. Fe	Versuch 1: 0,0074 gr. Zn = 1,46%
0,5067 « Zn	« 2: 0,0090 « « = 1,77 «

Bein bemerkt übrigens selbst, dass ein Auflösen des Eisenniederschlags und Wiederholung der Fällung die Trennung vervollständigt.

Herschels Saturationsmethode.

Das Prinzip dieser von Herschel[2]) angegebenen Trennungsmethode besteht bekanntlich in der Fällung des in der Oxydstufe vorhandenen Eisens aus einer genau neutralisirten

[1]) Bein S., „Ueber die quantitative Abscheidung und Bestimmung des Zinks.“ Repertorium der analytischen Chemie (1886), **6**, 275.

[2]) Philosophical Transactions 1821 p. 293 „On the separation of iron from other metals. — Edinburgh philosophical Journal (1821), **6**, 300.

Lösung durch einfaches Aufkochen, wobei die Salze der Monoxyde gelöst bleiben. Herschels sehr präcise Angaben über die Einzelheiten des Verfahrens haben fast unverändert heute noch Geltung. Insbesondere betont er bereits, dass das Gelingen der Trennung in erster Linie von der richtigen Vorbereitung der Lösung abhängt. Diese besteht, wie bekannt, in der möglichst vollständigen Sättigung des Eisenoxydsalzes mit Ammoniumcarbonat, bezw. in der Ueberführung desselben in eine mit Eisenhydroxyd gesättigte Ferrisalzlösung.

Schwarzenberg[1]) vervollständigt die Vorschriften Herschels, indem er einen Zusatz von Chlorammonium vor der Sättigung durch Ammoncarbonat empfiehlt. Er macht auch darauf aufmerksam, dass die Fällung des Eisens leicht eine unvollständige sein kann und räth, das Filtrat mit Ammoniak zu versetzen und so die nicht gefällte Eisenmenge abzuscheiden. Diese letztere Correction, die von Schwarzenberg speziell für die Trennung des Nickels vom Eisen vorgeschlagen wurde, ist gleichfalls bei Gegenwart von Zink und Kobalt anwendbar. Sollten, was nur bei unvorsichtigem Arbeiten möglich ist, grössere Eisenmengen sich der Fällung entziehen, so muss in diesem Fall der Ammoniakniederschlag wieder in Salzsäure gelöst und durch nochmalige Fällung von kleinen Zink-, Nickel- oder Kobaltmengen gereinigt werden. Etwa vorhandenes Mangan wird indess durch Ammoniakzusatz zum grossen Teil mit dem Eisen ausgefällt, daher im letzteren Fall dieses Verfahren zur Vervollständigung der Trennung nicht anwendbar ist.

Weitere Verbesserungen der Methode gibt Fresenius[2]) an. Er empfiehlt das Auswaschen des Eisenniederschlags mit salmiakhaltigem Wasser vorzunehmen, denselben noch-

[1]) Liebigs Annalen (1856) **97**, 216. (Original: Ueber die Trennung von Nickel und Eisen. Zürich 1855.)

[2]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., **1**, 578.

mals zu lösen und die Lösung mit Ammoniak zu fällen. Beide Vorschläge, insbesondere letzterer bei Anwendung der Chlorverbindungen, liegen im Interesse der Genauigkeit der Resultate.

Eine genauere Prüfung der Methode auf ihre Brauchbarkeit wurde von Meineke[1]) ausgeführt. Er bemerkt als Nachteil derselben, dass der Eisenniederschlag auch beim Auswaschen mit heissem Wasser eine Zersetzung erleidet, so dass das Filtrat von gelöstem Eisensalz gelb gefärbt erscheint. Durch Zusatz von Salmiak zum Waschwasser wird diesem Uebelstande vorgebeugt. Noch sicherer lässt sich nach Meineke ein Uebergehen von Eisen in's Filtrat vermeiden, wenn man nach vollständigem Wegkochen der Kohlensäure nach der Fällung sehr geringe Mengen Ammoniak hinzufügt, in dieser Weise die basischen Chloride in Hydroxyde verwandelt, ohne jedoch die Lösung deutlich ammoniakalisch zu machen, und nochmals aufkockt. Die quantitative Trennung von Mangan und Eisen zeigte, dass bei Anwendung eines Ammoniakzusatzes der Mangangehalt zu niedrig gefunden wurde, während ohne einen solchen geringe Eisenmengen gelöst bleiben, sowie dass im letzteren Fall nur heisse Filtration zu empfehlen ist. Die Trennung des Eisens vom Nickel, Kobalt und Zink gab auch bei Ammoniakzusatz befriedigende Resultate.

Eigene Versuche. Bei einer grösseren Reihe qualitativer, sorgfältig durchgeführter Analysen ergab die Untersuchung der vollständig ausgewaschenen Eisenniederschläge auf ausgefallene Monoxyde, dass nur verhältnismässig sehr geringe Mengen derselben dem basischen Eisensalz beigemengt sind, so zwar, dass auf Grund der gemachten Beobachtungen dieser Methode der Vorzug vor allen anderen einzuräumen wäre. Von einem Ammoniakzusatz wurde abgesehen. Die Filtrate waren stets farblos und vollkommen klar, beim Auswaschen

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1888, p. 224.

mit kochendem, salmiakhaltigem Wasser ging keine Spur Eisen in Lösung. Ehe der Niederschlag aufs Filter gebracht werden soll, ist mehrmaliges Dekantiren unter jedesmaligem vorhergehendem Aufkochen sehr zu empfehlen. Ausgewaschen wird nicht bis zum Verschwinden der Chlorreaction, sondern so lange, bis sich keine Monoxyde mehr im Waschwasser nachweisen lassen [1]). Auf Zusatz von Ammoniak zum ersten Filtrat, blieb dasselbe ebenfalls vollkommen klar, beim Filtriren sammelte sich jedoch stets auf dem Filter eine kleine Menge Ferrihydroxyd (nach colorimetrischer, oberflächlicher Prüfung mittelst Rhodankalium bis zu 0,8 mgr. Eisen entsprechend), die bei der absichtlich angewandten, ziemlich beträchtlichen Verdünnung direkt nicht wahrnehmbar war. Während sich also nach den bisher betrachteten Methoden mit Leichtigkeit eine absolut vollständige Fällung des Eisens erzielen lässt und die Fehler lediglich in einer teilweise sehr beträchtlichen Verunreinigung des Eisenniederschlags durch Monoxyde bestehen, liegt hier der Fall wesentlich anders. Ein absolut eisenfreies Filtrat ist nur schwer zu erzielen, wenn nicht bei der Vorbereitung der Lösung der Neutralisationspunkt überschritten und damit Gelegenheit gegeben wird, dass sich Monoxyde in grösserer Menge dem Eisenniederschlag beimischen. Bei correktem Arbeiten tritt dies nur in sehr unbedeutendem Grade ein.

Nachdem durch obige Vorversuche, sowohl über die Art, als auch über die Grösse der Fehler Anhaltspunkte gewonnen waren, wurde eine weitere Versuchsreihe in der Absicht angestellt, durch geeignete Modification des Verfahrens eine Methode auszuarbeiten, die ohne besondere Complication der Operationen eine möglichst scharfe Trennung gestattet.

Um eine ungenaue Trennungsmethode der vorliegenden Kategorie zu verbessern, besitzen wir im allgemeinen zwei

[1]) Controlreactionen für Mn, Ni und Co mit Kalilauge und Bromwasser, für letztere auch Schwefelammon, für Zink Ferrocyankalium.

Wege: Wiederholung der Fällung oder Combination mit einer anderen Methode. Besteht die zu corrigirende Ungenauigkeit in der Verunreinigung eines Niederschlags, so wird man den ersteren Weg einschlagen. Dieses viel benützte Verfahren führt, sofern die Fällung absolut vollständig ist, ohne Verlust an fällbarer Substanz zu einem reinen Niederschlag. Aeussert sich dagegen die Unvollständigkeit einer Trennung in der Verunreinigung eines Filtrats und zwar als Folge der ungenügenden Schärfe des angewandten Fällungsreagens, so kann eine Correktion durch Combination mit einer anderen Methode erzielt werden. Bedingung ist, dass diese Hilfsmethode eine exaktere Fällung gestattet, ihr Wert als Trennungsverfahren kann ohne merklichen Nachteil für das Endergebnis ein geringerer sein. Als typisches Beispiel für die successive Verbesserung eines ungenauen Resultates durch wiederholte Fällung kennen wir die Scheidung des Eisens vom Zink, Nickel, Kobalt, Mangan etc. durch Natriumacetat. Der andere oben erwähnte Fall, bei dem durch Benützung einer Hilfsmethode das Resultat einer mangelhaften Methode verbessert werden kann, tritt uns beispielsweise entgegen, wenn es sich darum handelt, Calcium aus irgendwelchen Gründen bei Gegenwart grösserer Mengen von Ammonsalzen von Kalium oder Natrium durch Ammoniumcarbonat zu trennen. Das Filtrat vom Calciumcarbonat enthält wohl alles Alkali, aber infolge der unter diesen Umständen unvollständigen Fällbarkeit des Kalkes noch einen vom Ammonsalzgehalt der Lösung abhängigen Anteil desselben, der nachträglich durch ein schärferes Fällungs- (und Trennungs-) Mittel, in diesem Falle Ammoniumoxalat, abgeschieden wird.

Betrachten wir nun Herschels Saturationsmethode von diesem Gesichtspunkte aus, so haben wir zunächst zu beachten, dass sowohl Niederschlag als auch Filtrat verunreinigt sind, infolgedessen, falls wir auf eine absolute Trennung hinarbeiten, beide oben genannte Correktionsmethoden

zur Anwendung zu kommen hätten. Sehen wir zunächst von der Reinigung des Eisenniederschlages ab und wenden wir uns zu der ungleich einfacheren Aufgabe, der Abscheidung der geringen Eisenmengen aus dem Filtrat. Bereits von Schwarzenberg wurde für die Trennung des Nickels, von Fresenius für jene des Mangans, Zinks, Nickels und Kobalts vom Eisen die Nachfällung mittelst Ammoniak empfohlen. Dieses Verfahren bei Gegenwart von Mangan anzuwenden, halte ich aus dem bereits oben angeführten Grunde für bedenklich. In diesem letzteren Falle, sowie bei gleichzeitiger Gegenwart aller erwähnten Metalle, lässt sich nach meiner Erfahrung vorteilhafter Natriumacetat verwenden, das die geringe Menge des noch gelösten Eisens ebenso vollständig, wie Ammoniak, fällt und sich einem etwa vorhandenen Mangangehalt gegenüber wie gegen Zink, Nickel und Kobalt verhält. Diese ergänzende Fällung braucht bei dem ohnehin sehr geringen Eisengehalt der zu verarbeitenden Lösung nur mit dem ersten Filtrat vorgenommen zu werden, das Reinigen der Waschwässer kann unterlassen werden. Was die Menge des anzuwendenden Reagens betrifft, so genügt schon ein Zusatz von 20 ccm einer 20procentigen Acetatlösung auf ein Filtrat von ca. 300 ccm. Nach einmaligem, kurzem Aufkochen ist das Eisen gefällt.

Um zu demselben Resultate auf einfacherem Wege zu gelangen, habe ich Versuche mit einer anscheinend sehr vorteilhaften Modification des eben beschriebenen Verfahrens ausgeführt. Statt den nach Herschel gefällten Niederschlag zu filtriren und, wie oben erwähnt, im Filtrat den nicht gefällten Anteil des Eisens durch essigsaures Natrium abzuscheiden, nahm ich diese letztere Operation in der Weise vor, dass das Acetat unmittelbar nach der Hauptfällung im gleichen Gefäss zugesetzt und das Kochen noch eine Minute fortgesetzt wurde. Es sollte damit eine Filtration erspart werden. Die quantitative Prüfung dieses Verfahrens führte indes zu der merkwürdigen Beobachtung, dass der bereits

abgeschiedene Eisenniederschlag auf Zusatz von Natriumacetat noch nachträglich ansehnliche Mengen der Monoxyde aus der Lösung herauszunehmen vermag und dass die so niedergeschlagene Quantität der letzteren in direktem Zusammenhang mit der Menge des zugesetzten Acetats steht. Diese letztere Beziehung habe ich speziell für die Trennung des Zinks vom Eisen in folgender Weise festgestellt:

Je 200 ccm der pag. 6 erwähnten Eisen- und Zinklösung, entsprechend 2,0072 gr. Fe und 2,0268 gr. Zn wurden gemischt, 160 ccm Chlorammoniumlösung hinzugefügt und nach dem Verdünnen auf ca. 1 Liter mit Ammoncarbonat bis zur Sättigung neutralisirt. Das Gesammtvolumen wurde hierauf genau in 4 gleiche Teile geteilt und mit diesen Lösungen stellte ich folgende 4 Versuche an:

Probe I wurde einfach aufgekocht, filtrirt, vollständig ausgewaschen, der Niederschlag nochmals gelöst, die Fällung wiederholt und im Filtrat das Zink bestimmt:

0,0012 gr. Zn.

Probe II wurde ebenfalls zunächst aufgekocht, das Kochen eine Minute unterhalten, dann 5 ccm Natriumacetatlösung hinzugefügt, noch eine Minute gekocht und dann, wie Probe I, zum Zwecke der Bestimmung des ausgefallenen Zinks weiter verarbeitet:

0,0107 gr. Zn.

Probe III und IV wurden genau wie Probe II behandelt, nur wurden 10 bezw. 20 ccm Natriumacetatlösung zur Vervollständigung der Eisenfällung verwendet. Die im Eisenniederschlag enthaltenen Zinkmengen betrugen:
bei Probe III: 0,0197 gr. Zn, bei Probe IV: 0,0232 gr. Zn.[1])

[1]) Der bei Probe I erhaltene Eisenniederschlag ist nach kurzer Zeit vollkommen rein auszuwaschen, während bei Probe II—IV die Zinkreaction mit Ferrocyankalium nur sehr allmählig aus den Waschwässern verschwand. Die Ursache dieser Erscheinung besteht wohl in einer langsamen, teilweisen Wiederauflösung des mit dem Eisen ausgefallenen Zinkoxyds in dem salmiakhaltigen Waschwasser.

In analoger Weise habe ich dieselbe Erscheinung für Mangan und Nickel nachgewiesen. Bei Mangan ist der Einfluss des zugesetzten Natriumacetats viel weniger auffallend, so erhielt ich z. B. bei einfacher Fällung nach Herschel im zweiten Filtrat noch 1,1 mgr, unter Zugabe von 10 ccm Acetatlösung 2,5 mgr. Mangan. Nickel nähert sich in dieser Beziehung dem Zink, die unter denselben Verhältnissen mitausgefallenen Nickelmengen betrugen 1,5 bezw. 12,5 mgr.

Das interessante, indess hinsichtlich seiner praktischen Verwertbarkeit negative Ergebnis dieser Betrachtung verweist uns also wieder auf den naheliegenderen, aber umständlicheren Weg der Trennung beider Fällungsoperationen, wie er oben bereits besprochen wurde. In theoretischer Hinsicht glaube ich aber diesen Versuchen insofern einige Bedeutung beilegen zu dürfen, als sie gewissermassen als experimentelle Unterlage für die Klärung unserer Anschauungen über das Wesen und die Ursachen der Ungenauigkeiten dienen können, wie wir sie bei der Besprechung der behandelten Trennungsmethoden kennen gelernt haben. Im Gegensatz zu den Versuchen, das Mitausfallen der Monoxyde mit dem Eisen auf eine rein mechanische Ursache zurückzuführen, weisen die oben mitgeteilten Thatsachen mit Bestimmtheit darauf hin, dass wir es hier mit einer Affinitätswirkung zu thun haben. Die Verwandtschaft der Sesquioxyde zu den Monoxyden ist durch die künstliche Herstellung verschiedener, gemischter Oxyduloxyde, sowohl auf nassem Wege, als auch im Schmelzfluss, zur Genüge festgestellt. Auch eine ganze Reihe von Mineralien, die Spezies der Spinellgruppe, sind nach dem Oxyduloxydtypus zusammengesetzt. Es liegt nun nahe, nicht nur den freien Basen, sondern auch den basischen Salzen, wenn auch in bedeutend abgeschwächtem Grade, die Fähigkeit zuzuschreiben, sich mit den Monoxyden zu verbinden, eine Annahme, welche mit den Thatsachen nicht im mindesten in Widerspruch steht. Eine Abstufung dieser Fähigkeit ist insoferne vorauszusehen, als basische Salze mit schwachen

Säuren, wie beispielsweise der Acetatniederschlag, sich wirklichen Basen in ihrem diesbezüglichen Verhalten mehr nähern, als solche mit stärkeren Säuren, wie z. B. der nach Herschel erzeugte Niederschlag von basischem Eisenchlorid. Andererseits ist zu berücksichtigen, dass die Fällung von Monoxyden auch wesentlich abhängig ist von der mehr oder weniger leichten Zersetzbarkeit der Verbindungen, in denen sie gegebenen Falls vorhanden sind. So ist es z. B. leicht begreiflich, dass das nach Herschel gefällte basische Eisenchlorid wenig mit Monoxyden verunreinigt ist, da damit eine direkte Zersetzung der Salze derselben in Basis und Mineralsäure vorhergehen müsste, ein Vorgang, der sich unter den gegebenen Verhältnissen nur in sehr untergeordnetem Grade abspielen kann. Wesentlich anders liegt der Fall bei der Acetatmethode. Hier ist die Ausscheidung von Monoxyden namentlich begünstigt durch die Gegenwart von essigsaurem Natrium, indem dadurch primär die Bildung von Acetaten der Monoxyde ermöglicht wird, die dann in Folge der Affinität der basischen Eisenverbindung zu den stärkeren Basen eine Spaltung unter Freiwerden von Essigsäure erleiden, was bekanntlich beim Erhitzen der Lösungen der reinen Acetate nicht eintritt[1]). Analog liegen die Verhältnisse bei der Succinatmethode, ähnlich auch bei Anwendung der beiden Baryumcarbonate. Die von mir speziell für die Trennung des Zinks und Eisens nachgewiesene, durch Zufügung von Natriumacetat vermittelte Begünstigung der Ausfällung von Monoxyd mit dem Eisenniederschlag kann zunächst als ein Beweis für die Bildung von Zinkacetat und die nachträgliche Zersetzung desselben im oben angedeuteten Sinn aufgefasst werden. Andererseits ist es nicht unwahrscheinlich, dass ein Teil des zugesetzten essigsauren Natriums auch dazu verwendet wird,

[1]) Die Zersetzung von essigsaurem Manganoxydul beim andauernden Erhitzen seiner wässerigen Lösung ist bekanntlich nicht eine Folge der Unbeständigkeit des Salzes, sondern der Oxydationsfähigkeit des Manganoxyduls.

das basische Eisenchlorid wenigstens partiell in das entsprechende basische Acetat überzuführen, also in eine Verbindung, die nach den frühereu Versuchen durch eine ausgesprochene Neigung, Monoxyde aufzunehmen, characterisirt ist.

Wenden wir uns nun zum zweiten Teil unserer Aufgabe, nämlich zur Correktion des nach Herschel's Methode erhaltenen Eisenniederschlags. Um zunächst ein Bild von der Grösse der möglichen Fehler zu gewinnen, wurde folgende Analysenreihe ausgeführt:

Angewandt:	Im 2. Filtrat gefunden:	
	Versuch I:	Versuch II:
1. Fe: 0,5018 gr Mn: 0,5460 «	0,0014 gr Mn = 0,25 %;	0,0017 gr Mn = 0,31 %
2. Fe: 0,5018 « Zn: 0,5067 «	0,0010 « Zn = 0,19 « ;	0,0008 « Zn = 0,15 «
3. Fe: 0,5018 « Ni: 0,5009 «	0,0012 « Ni = 0,23 « ;	0,0013 « Ni = 0,25 «
4. Fe: 0,5018 « Co: 0,5035 «	0,0015 « Co = 0,29 « ;	0,0012 « Co = 0,23 «

Die Fehler sind sowohl absolut genommen, als auch im Vergleich mit jenen der anderen betrachteten Methoden klein, so dass sie in vielen Fällen überhaupt vernachlässigt werden können. Ich bemerke hier ferner, dass die Fehler sowohl bei dieser, als bei allen früher geprüften Trennungen sich bedeutend verringern, wenn das absichtlich gewählte, ungünstige Verhältnis zwischen der angewandten Eisenmenge und der des beigemischten Monoxydmetalls ein vorteilhafteres ist, wenn also z. B. der Eisengehalt ein relativ geringer ist.[1]) Sollte es sich um die Erzielung höchster Genauigkeit

[1]) In Bezug auf den Eisengehalt, sehr stark verdünnte Lösungen eignen sich nicht gut zur Fällung nach Herschel, da in diesem Fall der Sättigungspunkt nicht leicht erkannt werden kann. In diesem Fall wäre die Lösung zu concentriren oder, was vorzuziehen ist, nach der Acetatmethode zu fallen, die in diesem speziellen Fall sehr befriedigende Resultate liefert.

handeln, so genügt einmalige Wiederholung der Fällung. Eine Prüfung so erhaltener Niederschläge durch nochmalige Lösung und Fällung und darauffolgende exacte Untersuchung des Fitrats ergab auch nicht die geringsten Spuren einer Verunreinigung durch Monoxydmetall.

Die hiemit zum Abschluss gekommene Untersuchung zeigt, dass eine absolute Trennung des Eisens vom Mangan, Zink, Nickel und Kobalt durch einmalige Fällung nach keiner der in Betracht gezogenen Methoden möglich ist. Die für die vergleichende Beurteilung derselben, durch Bestimmung der jeweiligen Fehlergrösse gegebenen Anhaltspunkte führen zu dem Schluss, dass Herschels Saturationsmethode hinsichtlich des bereits durch einmalige Fällung erzielten Trennungserfolges der Vorzug vor allen andern gebührt. Dieser schliesst sich zunächst bezüglich der Vollständigkeit der Trennung die im ersten Teil dieser Abhandlung ausführlich beschriebene Bicarbonatmethode an, welche ihrerseits die Succinatmethode nur um ein geringes an Genauigkeit übertrifft. Ungleich grössere Fehler entstehen bei Benützung des normalen Baryumcarbonats und des Natriumacetats, welche Reagentien bei einmaliger Anwendung nur ganz ungenügende Resultate liefern. Alle diese Methoden können durch ein- bis mehrmalige Wiederholung der Fällungsoperation auf jeden beliebigen Grad von Genauigkeit gebracht werden. Ein solches Verfahren führt bei den beiden zuletzt genannten — da in den meisten Fällen zur Erzielung brauchbarer Resultate zweimalige Wiederholung unbedingt erforderlich ist — zu Unbequemlichkeiten, indem die Ansammlung der verhältnismässig bedeutenden Mengen an Fällungsreagentien in den Filtraten bei der Weiterverarbeitung störend wirkt. Von den drei übrigen Methoden kommen, falls man überhaupt mit einer Wiederholung der Fällung rechnet, nur die Succinat- und Saturationsmethode in Betracht. Die Bicarbonatmethode steht der einen bezüglich der Genauigkeit, der andern hin-

sichtlich der Raschheit der Ausführung nach. Ferner hat sie mit der Baryumcarbonatmethode gegen alle übrigen den Nachteil, dass das Filtrat wohl in allen Fällen vor der Bestimmung des Monoxydmetalls vom Baryumgehalt befreit werden muss. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man bei einmaliger Wiederholung der Fällung, sowohl bei Anwendung von Ammoniumsuccinat, als auch mittels des Herschel'schen Verfahrens zu vollkommen reinen Eisenniederschlägen gelangen kann, wie ich es für das letztere thatsächlich nachgewiesen habe. Aber selbst unter dieser Voraussetzung gebührt der Saturationsmethode immer noch der Vorzug, da die Fällung selbst in der denkbar elegantesten Weise ohne Anwendung eines Reagens durch einfaches Aufkochen erfolgt. Die von mir vorgeschlagene Modification, das Filtrat durch Zusatz einer geringen Menge Natriumacetatlösung von kleinen, gelöst gebliebenen Eisenmengen zu reinigen, ist eine kaum nennenswerte Complication des ursprünglichen Verfahrens, das dadurch bezüglich der Schärfe der Eisenfällung auf die Genauigkeit der übrigen Methoden gebracht wird. In den weitaus meisten Fällen, in denen es nicht auf absolute Trennung ankommt, sondern durch einmalige Fällung ein möglichst brauchbares Resultat erzielt werden soll, kann überhaupt nur die Saturationsmethode in Betracht kommen, da sie die einzige ist, welche in einer Fällungsoperation zu einem für die meisten Zwecke befriedigenden Trennungsergebnis führt.[1]) Wenn wir billigerweise den veränderten Verhältnissen Rechnung tragen, so konnte daher ihr Begründer J. F. W. Herschel vor 62 Jahren in einer an die Schrift-

[1]) Da die gefällte Monoxydmenge stets nur einen Bruchteil der vorhandenen Eisenmenge beträgt, (bei der Acetatmethode 5%, bei der Succinatmethode 1% kaum übersteigend), so kann dieselbe, wenn nur wenig Eisen vorhanden ist, dem Gewichte nach so gering werden, dass sich in manchen Fällen, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, eine der beiden erwähnten Methoden anwenden lässt. Es ist dies Sache der Überlegung von Fall zu Fall.

leitung der »Annales de chimie et de physique« gerichteten Erklärung,[1]) in der er sich die Priorität gegenüber Liebig wahrt, mit vollem Recht betonen: . . . . . »Il n'existe, je crois, en chimie aucune séparation plus rigoureuse. Aussi l'ai-je envisagée comme mathématiquement exacte, croyant qu'il s'y trouve quelque chose de tout-à-fait différent du jeu ordinaire des affinités, vu que la séparation s'opère, pour ainsi dire, par une éspèce d'effort à l'aide duquel l'oxyde pur abandonne les autres substances et s'accumule en masse.« . . . . . .

So gestaltet sich denn das Ergebnis dieser Arbeit zu einer jener ebenso anspruchslosen, als ehrenden Kundgebungen, wie sie die Wissenschaft ihren Söhnen oft nach Jahrzehnten und Jahrhunderten in der mit vollkommeneren Hilfsmitteln durchgeführten, anerkennenden Bestätigung ihrer Verdienste bereitet. In diesem Sinn sei hier des grossen englischen Gelehrten gedacht!

Baronet Sir John Frederick William Herschel wurde am 7. März 1792 als Sohn des berühmten Astronomen[2]) zu Slough bei Windsor geboren, studirte zu Cambridge und wiedmete sich seit 1816 vornehmlich astronomischen, mathematischen und physikalischen Studien, denen er seinen hervorragenden wissenschaftlichen Ruf verdankt. Seine Beschäftigung mit chemischen Problemen fällt in die erste Zeit seiner Forscherlaufbahn, in späteren Jahren scheint er sich ausschliesslich den oben erwähnten Disciplinen hingegeben zu haben. Im Jahre 1834 unternahm er eine wissenschaftliche Forschungsreise nach dem Kap der guten Hoffnung, wo er bis 1838 verweilte und die ganze südliche Hemisphäre des Sternhimmels beobachtete. Die Ergebnisse dieser Expedition sind in den »Results of astronomical observations made at the Cape of Good Hope« niedergelegt. 1838 wurde er zum Baronet ernannt, 1842 erwählte ihn das Mareshal College zu seinem Lord-Rektor und von 1850—1855 bekleidete er das Amt eines Direktors des königlichen Münzwesens. Er starb am 12. Mai 1871 zu London.

---

[1]) Annales de chimie et de physique (1832) **49**, 306.

[2]) John Frederick William Herschel, der Vater, (1738—1822) war geborner Hannoveraner und siedelte 1757 nach England über.

Anhang.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten nach dem Prinzip der Ermittlung des Gewichtsverlustes.

Ein anscheinend sonderbares Unternehmen, den zahlreichen, zum Teil sinnreich erdachten und kunstvoll ausgeführten, dem genannten Zweck dienenden Apparaten einen neuen hinzuzufügen!

Der hier zu beschreibende Apparat soll für den speziellen Fall empfohlen werden, dass nur geringe Substanzmengen, unter 0,1 gr zur Verfügung stehen, bei welchen Quantitäten die meisten der gebräuchlichen Vorrichtungen nur mehr unbefriedigende Resultate geben. Die Einfachheit der Construction, die es auch dem minder Geübten gestattet, den Apparat fast vollständig selbst zusammenzustellen, die Möglichkeit, sowohl Schwefelsäure als auch Salzsäure zur Zersetzung anzuwenden, die vollständige Unabhängigkeit der einzelnen Teile von einander, wodurch bei etwaigen Defecten die Reparirung leicht durch blossen Ersatz erfolgen kann und insbesondere die Einfachheit der Manipulation bei Ausführung der Bestimmungen, die bei keinem der bisher angegebenen Verfahren übertroffen wird, sind Vorteile, durch welche sich der Apparat von selbst empfiehlt. Um die mit der Grösse des Volumens in Zusammenhang stehenden Fehler nach Möglichkeit zu vermindern, musste auf ziemlich geringe Dimensionen herabgegangen werden, was eben nur bei einfacher Construction des Apparats ohne Nachteil für die Dauerhaftigkeit geschehen konnte.

Die in der Beilage gegebene Skizze des Apparats (Fig. 1 = $^2/_3$ der wirklichen Grösse) zeigt in *A* das Zersetzungsgefäss, in welchem das zu analysirende Carbonat abgewogen wird. Seine Öffnung ist so weit, dass *B*, ein *U*förmiges, an der Biegung kugelförmig aufgeblasenes Röhrchen aus dünnem Glas in dasselbe eingeschoben werden kann. *B* enthält die zur Zersetzung des Carbonats bestimmte Säure. Seine Grösse soll so gewählt sein, dass es bei senkrechter Stellung des Apparats ungefähr unter einem Winkel von 45° zu der Horizontalen geneigt ist. Der Aufsatz *C*[1]) enthält das Trockenmittel für die entweichende Kohlensäure. Die Axe des ganzen Apparats bildet das Rohr r_1[2]), welches im Kork k_1 fest eingefügt und lose durch das k_2 und k_3 verbindende Röhrchen hindurchgeführt ist. Es dient zur Zuführung der Luft behufs Verdrängung der nach vollzogener Zersetzung im Apparat noch vorhandenen Kohlensäure, welche getrocknet bei r_3 austritt. r_1 wird unten nicht verjüngt, da damit die Capillaritätswirkung und somit der Unterdruck im Innern des Apparats beim Durchsaugen von Luft unnötig gesteigert würde. k_1 und k_2 werden mit einer Lackschichte überzogen. Auf die Auswahl von k_3 muss besondere Sorgfalt verwendet werden, da geringe Undichtigkeit schon beträchtliche Fehler nach sich zieht, weniger dadurch, dass Kohlensäure ungetrocknet entweichen könnte — während der Zersetzung ist kein Überdruck im Apparat vorhanden, es könnten also höchstens geringe Ungenauigkeiten in Folge von Diffusion eintreten — als vielmehr durch Ansaugen ungetrockneter Luft gelegentlich der Verdrängung der Kohlensäure am Schluss der Bestimmung (s. analytische Belege pag. 57) k_3 kann mit Vorteil durch einen Glockenverschluss aus Glas mit breitem, eingefettetem Schliff ersetzt werden

[1]) Bezüglich der axial-symetrischen Anordnung desselben lehnt sich der Apparat an den von W. v. Miller construirten (Fres. Z. **17**, 76) an.

[2]) Die dünnen Glasröhrchen ($1^1/_2$—$1^3/_4$ mm äusserer Durchmesser) lassen sich leicht durch Ausziehen dickerer selbst herstellen.

(Fig. 2), insbesondere dann, wenn die Zersetzung unter Anwendung von Wärme ausgeführt wird. Versuche, Anhaltspunkte über den Einfluss der Anwendung roher, nicht paraffinirter oder sonstwie präparirter Korke auf die Analysenresultate zu gewinnen[1]) ergaben keine durch Gewichtsbestimmung controlirbare Veränderungen.

Bei den geringen Dimensionen des Apparats war es eine Hauptschwierigkeit, die geeignetste Form für den Säurebehälter zu ermitteln. Ein einfaches Röhrchen ist nicht anwendbar, weil dasselbe so eng sein müsste, dass die Säure überhaupt nicht ausfliesst, auch würde ein solches nicht die erforderliche Säuremenge fassen. Die von mir gewählte *U*förmige Gestalt bewährt sich in jeder Beziehung. Die Säure ist darin leicht beweglich und kann durch einfaches Neigen nach Belieben portionenweise zum Ausfluss gebracht werden. Die kugelförmige Erweiterung des *U*-Röhrchens gestattet die Anwendung von ca. 1,3 ccm Säure, welche Menge bei Benützung von Schwefelsäure (1 : 3) hinreicht 0,6 gr, bei Anwendung von Salzsäure (20%) ca. 0,4 gr wasserfreies Natriumcarbonat zu zersetzen, so dass bei der Analyse kleiner Substanzmengen, unter 0,1 gr, noch ein grosser Säureüberschuss vorhanden ist.

Das Aufsatzröhrchen *C*[2]) enthält fein granulirtes Chlorcalcium. Soll die Bestimmung unter Anwendung von Salzsäure[3]) ausgeführt werden, so ist auch ein Absorptionsmittel für entweichende Salzsäure einzuschalten. Als solches wurde von Stolba[4]) sogenannter Kupfervitriol-Bimsstein vorgeschlagen. Ich habe über die Wirksamkeit desselben vergleichende Versuche angestellt, da ich gelegentlich die Be-

[1]) Wiederholte, nach jedesmaligem mehrstündigem Stehen des Apparats vorgenommene Wägung.

[2]) Man kann dazu ein abgesprengtes, dünnes Reagensrohr benützen.

[3]) In diesem Fall muss zur Sättigung des ausgeglühten Chlorcalciums getrocknetes Chlorwasserstoffgas und nicht, wie sonst meist üblich, Kohlensäure verwendet werden.

[4]) Dinglers Journal **164**, 128.

obachtung gemacht zu haben glaubte, dass dieselbe nicht unter allen Umständen die gleiche sei. Der zu den Versuchen angewandte Kupfervitriol-Bimsstein wurde nach der Vorschrift von Fresenius[1]) bereitet und in 3 verschiedenen Proben geprüft.

Probe 1 war frisch dargestellt, fast rein weiss.

Probe 2, schwach bläulich gefärbt, durch mehrstündiges Stehenlassen des frischen Präparats an feuchter Luft erhalten.

Probe 3. deutlich blau gefärbt, durch 24stündige Aufbewahruug unter einer Glasglocke neben einem Schälchen Wasser bereitet.

Die 3 Proben wurden in je eine Glasröhre von 3/4 cm lichter Weite und 1,5 dm Länge eingeführt und durch Glaswolle je eine 1 dm lange Schicht abgegrenzt. Die Versuchsanordnung wurde in der Weise getroffen, dass ein Luftstrom zunächst durch rauchende Salzsäure und dann durch die absorbirende Schicht hindurchgesaugt wurde. Der aus letzterer austretende Gasstrom wurde durch ein Gefäss mit Silbernitratlösung geleitet, das mit der Saugvorrichtung in Verbindung stand. Der Luftstrom wurde so regulirt, dass pro Minute 200 Blasen die Salzsäure passirten. Für jeden Versuch wurde frische Salzsäure derselben Concentration verwendet.

Verhalten der Proben:

Probe 1: Schon nach 3 Minuten trat starke Chlorreaktion in der vorgelegten Silbernitratlösung auf, ohne dass äusserlich eine Veränderung an den Kupfersulfat-Bimssteinen zu erkennen war.

Probe 2: Erst nach 40 Minuten begann Salzsäure unabsorbirt aus der Glasröhre auszutreten. Das Fortschreiten der Absorption lässt sich an der Rostfärbung verfolgen, welche die Kupfervitriol-Bimssteine bei der Aufnahme der Salzsäure annehmen.

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie **10**, 77.

Probe 3: Die Salzsäure-Reaktion tritt bereits nach 25 Minuten ein. Das Fortschreiten der Absorption erkennt man nur an einer dunkleren, mehr grünstichigen Färbung.

Die Fähigkeit des getrockneten Kupfersulfats, Salzsäure zu absorbiren, ist also wesentlich von seinem Wassergehalt abhängig.[1]) Frisch dargestelltes, wasserfreies Salz absorbirt am schlechtesten. Die Absorptionsfähigkeit nimmt zunächst mit der Aufnahme eines geringen Wassergehalts bedeutend zu, dann bei höherem Wassergehalt wieder ab. Es ist daher für die Praxis schwer, den Zustand grösster Wirksamkeit auch nur annähernd zu bestimmen, die Feststellung desselben nützt bei der bekannten Veränderlichkeit des wasserarmen Kupfersulfats nicht allzuviel.

Ein verlässigeres und auch wirksameres Mittel, welches wie Kupfersulfat wohl Chlorwasserstoff, nicht aber Kohlensäure absorbirt, glaube ich im getrockneten Eisenhydroxyd gefunden zu haben. Dasselbe lässt sich ähnlich wie Kupfervitriol durch Vermittlung von Bimssteinkörnern in eine zur Absorption von Gasen besonders geeignete Form bringen. Mit Salzsäure ausgekochte, durch Siebe von $2^1/_2$ und $1^1/_4$ mm Maschenweite getriebene Bimssteinstückchen werden mit Eisenchloridlösung (1 : 1) erhitzt, dann auf einen Trichter gegeben, nach oberflächlichem Abtropfen mit 10 prozentiger Ammoniaklösung übergossen, mit heissem Wasser gewaschen und dann bei 150° getrocknet.

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie bei den oben mit Kupfersulfat angestellten Versuchen eingehalten wurden, ergab eine Prüfung ihres Verhaltens, dass die Eisenoxyd-Bimssteine nicht nur ein besseres Absorptionsmittel bilden, als die Kupfervitriol-Bimssteine (die Salzsäurereaktion trat erst nach 60—65 Minuten ein), sondern dass auch deren Wirksamkeit

[1]) Ein ähnliches Verhalten beobachtete Fresenius bezüglich der Schwefelwasserstoffabsorption und zwar ist die Absorptionsfähigkeit in diesem Fall am grössten bei Verwendung von vollständig entwässertem Präparat und nimmt mit dem Wassergehalt ab.

vom Wassergehalt so gut wie nicht beeinflusst wird. In dem Maasse als die Absorption fortschreitet, färbt sich das Präparat rostgelb, so dass damit auch ein Anhaltspunkt dafür gegeben ist, wann ein Ersatz des Absorptionsmittels not wendig ist.

Bei Anwendung von Salzsäure als Zersetzungssäure füllt man den Aufsatz C in der Weise, dass das unterste Fünftel der Schichthöhe aus Chlorcalcium, die folgenden $^2/_5$ aus Eisenoxyd-Bimssteinen und die übrigen $^2/_5$ wieder aus Chlorcalcium bestehen. Der Ersatz des Trocken- und Absorptionsmittels erfolgt auf einfache Weise, indem man den Kork k_1 (nach vorhergegangenem Erweichen des Lacküberzugs über einer kleinen Flamme) öffnet, die Röhre entleert, bei eingeschobenem Röhrchen r_1 frisch füllt und wieder verschliesst. Bei einiger Schonung der Apparate ist die Erneuerung der Füllung nur selten notwendig. Ich habe mit einem Apparat gegen 30 Bestimmungen ausgeführt, ohne eine Abnahme in der Genauigkeit der Resultate zu beobachten.

Ausführung der Kohlensäurebestimmungen.

Das Kölbchen A wird mit der gewogenen Substanz und 3 ccm Wasser beschickt, das U-förmige Röhrchen B mit der Zersetzungssäure mittelst einer Pinzette durch den Hals von A eingeführt, der Trockenaufsatz C angefügt und der ganze Apparat gewogen. Vollkommen beschickt wiegt derselbe 11—14 gr. Bei verschlossenem Röhrchen r_1 wird nun durch Neigen des Apparats die Säure in kleinen Portionen zum Ausfluss gebracht. Bei der Analyse schwieriger zersetzbarer Carbonate, bei denen die Zersetzung durch Erwärmen begünstigt werden muss, hat dies mit Vorsicht unter Anwendung einer kleinen Flamme zu geschehen. Die Flüssigkeit soll nicht zum Sieden kommen, da dadurch das Trockenmittel zu rasch unwirksam gemacht würde. Ich nehme das

Erwärmen auf einem papierdünnen Glimmerblättchen vor, wodurch der Apparat vor Berussung geschützt wird. Nach vollendeter Zersetzung spült man noch die Innenwände des Zersetzungskölbchens, sowie die Aussenseite des *U*-Röhrchens[1]), erstere durch einfaches Umschwenken, letztere nach vorhergegangenem Umkippen von *B*[2]) ab und beginnt dann mit der Verdrängung der noch im Apparat enthaltenen Kohlensäure durch Luft. Zu dieser wichtigen Operation, von deren correkter Ausführung das Analysenresultat wesentlich abhängt, bemerke ich folgendes:

1. Wie bei allen andern zu demselben Zweck construirten Apparaten ist es auch hier unerlässlich, die zur Verdrängung der Kohlensäure benutzte Luft gut zu trocknen; im andern Fall entstehen grobe Fehler.

2. Um die in der Flüssigkeit absorbirte Kohlensäure zu entfernen, ist es nicht notwendig, zu erwärmen. Schüttelt man mehrmals gelinde während des Durchleitens der Luft, so wird die Kohlensäure so vollständig daraus verdrängt, dass mit Barytwasser auch beim Erhitzen keine Trübung mehr entsteht,

3. Wurde behufs Zersetzung des Carbonats erwärmt, so ist es vorzuziehen, den Apparat, r_1 verschlossen, r_2 mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, abkühlen zu lassen und erst dann mit dem Durchsaugen der Luft zu beginnen.

4. Es ist zu berücksichtigen, dass die Kohlensäure, welche nach erfolgter Zersetzung auch das *U*-Röhrchen erfüllt, beim einfachen Durchleiten von Luft durch den Apparat

---

[1]) Um dieses Bespülen zu ermöglichen, werden wie erwähnt 3 ccm Wasser zur Beschickung des Apparats verwendet.

[2]) Das Umkippen des *U*-Röhrchens gelingt nur dann leicht, wenn die Ränder der Schenkel rund geschmolzen sind, im andern Fall klemmt sich dasselbe manchmal fest. Das Rundschmelzen der Ränder darf nur in einer leichten Kantenabrundung bestehen. Erweicht man das Glas zu sehr, so dass, wenn auch nur schwaches Zusammensinken der Ränder eintritt, so wird der Säureausfluss erheblich erschwert.

nicht oder nur unvollständig verdrängt wird. Füllt man indessen *B* nach beendeter Zersetzung vollständig mit Flüssigkeit an, was durch Umschwenken nach vorhergegangenem Umkippen ohne Schwierigkeit geschehen kann, leitet dann solange Luft hindurch, bis man annehmen kann, dass alle Kohlensäure aus dem Apparat entfernt ist und entleert dann *B* wieder, so füllt es sich nun mit kohlensäurefreier Luft. Die geringe Menge Kohlensäure, welche die aus *B* entleerte Flüssigkeit absorbirt enthielt, kann durch kurze Fortsetzung des Durchleitens von Luft entfernt werden.

5. Das Durchsaugen von getrockneter Luft geschieht am besten mit Hilfe eines kleinen Aspirators. Der von mir benützte fasst 300 ccm und ist für je 50 ccm geaicht. Für einen Kohlensäurebestimmungsapparat, wie ich ihn verwende [1]) genügen 200 ccm und zwar zunächst 150 ccm, worauf *B* entleert und die Verdrängung durch weitere 50 ccm zu Ende geführt wird. Die Geschwindigkeit des Luftstroms soll so regulirt werden, dass 200 ccm den Apparat in 15—20 Minuten passiren.

Analytische Belege:

1. Zwei Versuche, in der Absicht ausgeführt, festzustellen, ob eine Chlorcalciumschicht von der gewählten Länge hinreicht, alles Wasser aus einem durchstreichenden Gasstrom zurückzuhalten:

Es wurden je 10 mal 50 ccm durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft langsam durch den Apparat geleitet und jedesmal das Gewicht controlirt.

Versuch I ergab bis zu siebenmaligem Durchleiten constantes Gewicht, nach dem zehnten Mal hatte der Apparat um 0,1 mgr zugenommen.

Bei Versuch II blieb der Apparat bis zu fünfmaligem Durchleiten constant und gab nach dem zehnten Mal ein Plus von nicht ganz 0,2 mgr.

[1]) Betreffs der Dimensionen vergl. die beigegebene Skizze.

Da nach meinen Versuchen zur vollständigen Verdrängung der Kohlensäure aus dem Apparat nur 200 ccm Luft erforderlich sind, können nennenswerte Fehler dieser Provenienz als ausgeschlossen betrachtet werden.

2. Ein Beispiel über die Grösse des Fehlers bei nicht ganz dicht schliessendem Kork k_3:

Wägung 1 : 10,6908 gr (Apparat mit 3 ccm Wasser beschickt).
« 2 : 10,6913 « 100 ccm getrocknete Luft hindurchgeleitet.
« 3 : 10,6921 « 100 « « « «
« 4 : 10,6927 « 100 « « « «

Es soll daher nie unterlassen werden, den Apparat vor der Benützung auf gasdichten Schluss zu prüfen, was am einfachsten mit Hilfe des oben empfohlenen kleinen Aspirators in bekannter Weise geschehen kann.

3. Analysen:

I. Controlsubstanz: Wasserfreies Natriumcarbonat. Zersetzungssäure: Schwefelsäure (1 : 3).

	Angewandt:		Gewichtsverlust:
1.	0,0902 gr Na_2CO_3	= 0,0374 gr CO_2	0,0375 gr
2.	0,0816 « «	= 0,0338 « «	0,0340 «
3.	0,0339 « «	= 0,0140 « «	0,0142 «
4.	0,0167 « «	= 0.0069 « «	0,0069 «
5.	0,0102 « «	= 0.0044 « «	0,0046 «
6.	0,0079 « «	= 0.0032 « «	0,0033 «

II. Controlsubstanz; Baryumcarbonat.
Zersetzungssäure: Salzsäure (20 %).
Trockenröhre mit Eisenoxyd-Bimsstein beschickt.

1.	0,1002 gr $BaCO_3$	= 0,0223 gr CO_2	0,0225 gr.
2.	0,0729 « «	= 0,0162 « «	0,0163 «
3.	0,0461 « «	= 0,0103 « «	0,0104 «
4.	0,0203 « «	= 0,0045 « «	0,0046 «
5.	0,0099 « «	= 0,0020 « «	0,0021 «
6.	0,0054 « «	= 0,0011 « «	0,0013 «

Der mittlere Fehler beträgt demnach + 0,14 mgr.

Selbstverständlich lässt sich der eben beschriebene Apparat auch anwenden, wenn mehr Substanz zur Verfügung steht, nur muss derselbe in diesem Fall, um die erforderliche Säuremenge unterbringen zu können, in entsprechender Grösse ausgeführt werden. Bei dreifacher Vergrösserung, wie ich sie gewöhnlich anwende, genügt der Apparat für die meisten Zwecke. Das Kölbchen *A* wird dann, um das Bespülen der Innenwände zu ermöglichen, mit 10 ccm Wasser beschickt. Zum vollständigen Verdrängen der Kohlensäure sind circa 600 ccm Luft erforderlich, die wie oben erwähnt in 2 Portionen (400 + 200) durchgesaugt werden. Das sonstige Verfahren bei den Bestimmungen deckt sich bis in die Einzelheiten mit den oben gegebenen Vorschriften. Für den Fall, dass bei der Wägung, namentlich bei kurz hängenden Wagschalen, die Länge des Röhrchens r_1 hinderlich wäre, bewährt sich eine Aufhängung des ganzen Apparats mit Hilfe des Fig. 3 abgebildeten Messinghakens vortrefflich. Der obere Ring wird über r_1 geschoben, das untere hakenförmig gekrümmte Ende umfasst das Röhrchen r_2 unterhalb k_2, so dass der Apparat vollkommen stabil unter einem mit der Vertikalen etwa um 30° divergirenden Winkel hängt.

Auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelwasserstoff lässt sich Kohlensäure mit Leichtigkeit mit Hilfe des eben beschriebenen Apparats bestimmen. Verwendet man zur Zersetzung Schwefelsäure, so beschickt man das Kölbchen *A* in einem solchen Fall mit Kaliumchromatlösung, der man noch etwas gepulvertes Salz hinzufügt. Soll Salzsäure zur Kohlensäure-Entwicklung dienen, so ist Kaliumchromat wegen eintretender Chlorentwicklung nicht anwendbar. In diesem Fall verwendet man zur Bindung des Schwefelwasserstoffs gesättigte Sublimatlösung mit etwas aufgeschlämmtem pulverförmigem Quecksilberchlorid. Die auf diesem Wege bei zahlreichen Erzanalysen erhaltenen Resultate waren durchwegs sehr zufriedenstellend. Auch dem minder Geübten gelingt es so leichter, gute, übereinstimmende Zahlen zu erhalten,

eine Erfahrung, die ich in meiner mehrjährigen Unterrichtspraxis wiederholt gemacht habe. Die grossen, verhältnismässig complicirten Apparate, wie sie vielfach in Gebrauch sind, um die Kohlensäure in Wasserabdampfrückständen, Erzen, Sodarückständen etc. zu bestimmen, werden bei Anwendung des besprochenen Apparats, unter Berücksichtigung der für den jeweiligen Zweck angegebenen Modification, vollkommen entbehrlich.

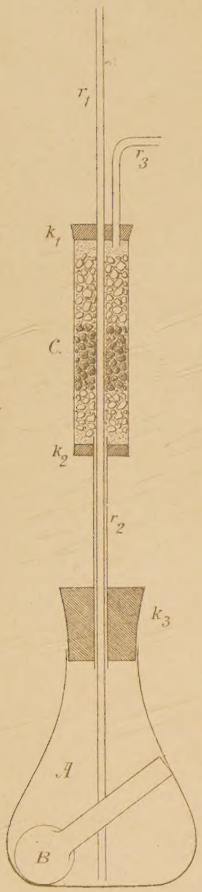

Fig I.

$\frac{2}{3}$ der wirkl. Grösse.

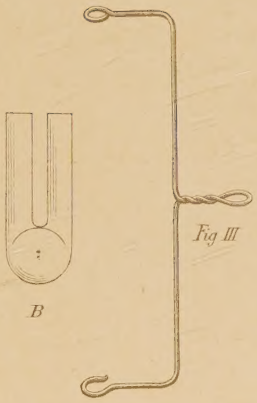

Fig III

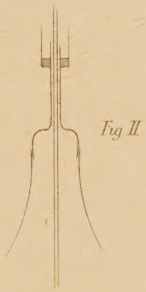

Fig II

K. Daniel del.